

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

CHRISTIAN JANOT

PREMIERE THESE : ETUDES OPTIQUES EN BASSES FRÉQUENCES :

- Diffraction par les Réseaux Echelettes
- Absorption secondaire des cristaux cubiques

DEUXIÈME THESE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues publiquement le 21 Janvier 1963, devant la Commission d'Examen

Président . : M. J. BARRIOL

Examineurs : MM. A. HADNI
G. CHAMPIER

A la mémoire
du Doyen P. BUGNON

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

CHRISTIAN JANOT

PREMIERE THESE : ETUDES OPTIQUES EN BASSES FRÉQUENCES :

- Diffraction par les Réseaux Echelettes
- Absorption secondaire des cristaux cubiques

DEUXIÈME THESE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues publiquement le 21 Janvier 1963, devant la Commission d'Examen

Président . : M. J. BARRIOL

Examineurs : MM. A. HADNI
G. CHAMPIER

THÈSES

présentées à la

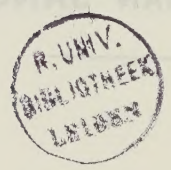
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

par

CHRISTIAN JANOT



PREMIÈRE THÈSE : ETUDES OPTIQUES EN BASSES FRÉQUENCES
— Diffraction par les Réseaux Echelonnés
— Absorption secondaire des cristaux cubiques

DEUXIÈME THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenu publiquement le 21 Janvier 1963, devant la Commission d'Examen

Président : M. J. BARRIOL
Examinateurs : MM. A. HADJI
C. CHAMBER

Doyen : M. ROUBAULT

1° Assesseur : M. AUBRY

2° Assesseur : M. VEILLET

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - URION

Professeur honoraires : MM. GUTTON - CROZE - RAYBAUD - LAFFITTE
 LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHHORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL -
 L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - de MALLEMANN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE
 GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - CHEVALLIER.

Maîtres de Conférences honoraires : MM. RAUX - LIENHART.PROFESSEURS

MM.			
URION	Chimie biologique	HILLY	Géologie
DELSARTE	Analyse supérieure	LE GOFF	Génie chimique
ROUBAULT	Géologie	CHAPON	Chimie biologique
VEILLET	Biologie animale	HEROLD	Chimie industrielle
ECHEVIN	Botanique	SCHWARTZ	Exploit. minière
BARRIOL	Chimie théorique	GAYET	Physiologie
BIZETTE	Physique	MANGENOT	Phytopathologie
GUILLIEN	Electronique	MALAPRADE	Chimie
GIBERT	Chimie Physique	HADNI	Physique
HERVE	Calcul dif. et intégr.	DELAMARE DEBOUTTEVILLE	Zoologie
LEGRAS	Mécanique rationnelle	BONVALET	Mécanique physique
DAVID	Chimie organique	Mme ROIZEN	Physique
BOLFA	Minéralogie	KERN	Minéralogie
NICLAUSE	Chimie	BASTICK	Chimie
FAIVRE	Physique appliquée	DUCHAUFOR	Pédologie
AUBRY	Chimie minérale	NEEL	Chimie ind. organique
DUVAL	Chimie	GARNIER	Agronomie
COPPENS	Radiogéologie	WEPPE	Minéralogie appliquée
FRUHLING	Physique	BERNARD	Géologie appliquée

MAITRES DE CONFERENCES

MM			
WERNER	Botanique	Mme BASTICK	Chimie M. P. C. (Epinal)
REGNIER	Physico-chimie	GUDEFIN	Physique
CONDE	Zoologie	HORN	Physique
GOSSE	Génie chimique	CERF	Mathématiques générales
CHAMPIER	Physique	FRENTZ	Biologie animale
GAY	Chimie biologique	Mme HERVE	Math. (propédeutiques)
ROCCI	Géologie	AUROUZE	Géologie
VUILLAUME	Psychophysiologie	FELDEN	Physique M. P. C. (Epinal)
PLAN	Mécanique physique	N.	Phys. théor. et nucl.

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

MM.			
MARI	Chimie (ISIN)	DEVIOT	Physique du solide
LAFON	Physique (ISIN)	DEPAIX	Mathématiques
EYMARD	Math. (propédeutique)	Melle HUET	Analyse supérieure
DANYSZ	Mécanique physique (ISIN)		

Secrétaire Principal : M. CARON



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547403_0005

S O M M A I R E

Introduction

PREMIERE PARTIE :	Construction et description	
	du spectromètre	11
<u>Chapitre I</u>	La partie optique	—
<u>Chapitre II</u>	Le filtrage. Théorie des réseaux	15
	- Etude des réseaux échelettes	—
	- Filtrage optique de la lumière	61
<u>Chapitre III</u>	Les techniques expérimentales	
	employées	66
	- Source de radiation	—
	- Les miroirs	67
	- Les réseaux	68
	- La rotation du réseau	69
	- Etalonnage du spectromètre	—
	- Elimination de la vapeur	
	d'eau	71
	- Cuve à liquide	72
<u>Chapitre IV</u>	Le récepteur. La partie électronique	73
	- Le détecteur pneumatique	—
	- L'amplification du signal	78
	- Alimentation de l'électronique	80
	- Prototype pour un amplificateur	83
	- Bruit de fond. Constante de	
	temps	84
DEUXIEME PARTIE :	Utilisation du spectromètre	89
<u>Chapitre I</u>	Rotation pure de la vapeur d'eau	—
<u>Chapitre II</u>	Vibrations externes de cristaux	
	organiques	95
	- Quelques produits organiques à	
	l'état solide	98
	- Action de la dissolution de ces	
	composés	104

Spectre d'absorption secondaire	
d'halogénures alcalins	111
- La partie expérimentale de cette étude	—
- Conséquence du caractère anhar- monique des liaisons	118
- L'anharmonicité n'explique pas tout	127
- Une méthode de calcul pour rendre compte de l'effet isotopique	129

INTRODUCTION

En 1957, Monsieur le Professeur HADNI voulut bien nous accueillir dans son laboratoire pour un travail de thèse. Il ne nous cacha pas que les difficultés qui nous attendaient étaient très importantes. D'une part nous aurions à vaincre les embûches attachées aux balbutiements d'un centre de recherche INFRA-ROUGE qui n'en était qu'à ses premiers pas ; d'autre part, le sujet de travail qui nous était proposé consistait en une véritable oeuvre de pionnier. En effet, à cette époque, seuls quelques chercheurs dans le monde s'étaient attachés à des études spectroscopiques au delà de 300 microns. Les raisons a priori de cette abstention semblaient être d'une part la quasi impossibilité de trouver des sources thermiques ayant un spectre d'émission important dans des fréquences aussi basses et d'autre part l'inexistence d'un système de filtrage approprié. Le problème était en effet le suivant : à l'aide d'un spectromètre à réseau, parvenir à extraire du spectre d'émission d'un corps noir, l'infime énergie correspondant aux très grandes longueurs d'onde en éliminant totalement l'énergie très importante des fréquences plus élevées. Il s'agissait ensuite de recueillir ce "résidu" énergétique sur un récepteur thermique doué d'une grande sensibilité et d'enregistrer le signal obtenu à travers un bloc électronique d'une stabilité parfaite pour des raisons évidentes.

Ce sont des difficultés d'ordres à la fois théorique et expérimental que nous avons résolues, tout au moins partiellement pour certaines d'entre elles, dans la première partie de notre travail. Nous avons du pour cela, construire un spectromètre à réseau de flux lumineux le plus grand possible, élaborer de toute pièce une théorie des réseaux échelonnées pour les utiliser ensuite comme filtre par réflexion, résoudre un certain nombre de problèmes d'électronique.

Cependant, après plusieurs années d'efforts, nous pouvons dire que ces tâches a priori ingrates nous ont conduit à des satisfactions non négligeables. Notre appareil est en effet actuellement capable de donner avec une assez bonne précision des spectres sur la région s'étendant de 250 à 1.300 microns. La résolution peut atteindre une fraction de centimètre⁻¹ en conservant au rapport signal sur bruit une valeur acceptable, ce que nous avons prouvé sur le spectre de rotation pure de la vapeur d'eau. Nous avons également pu mettre en évidence l'existence de bandes d'absorption pour des cristaux organiques et que nous avons attribuées à des vibrations externes de l'édifice cristallin. Enfin nous avons obtenu un spectre secondaire d'absorption pour huit halogénures alcalins et nous avons essayé dans la dernière partie de ce travail de donner une interprétation des résultats expérimentaux.

Après la réalisation de ce travail il semble que l'on doive ajouter une difficulté supplémentaire à l'étude de l'INFRA-ROUGE pour les très grandes longueurs d'onde : les phénomènes qui ont une répercussion au delà de 300 microns ne manifestent apparemment que des transformations du second ordre dans les édifices étudiés et entraînent des bandes d'absorption le plus souvent d'intensité faible et affectant des zones spectrales assez larges.

P R E M I E R E P A R T I E

CONSTRUCTION ET DESCRIPTION DU SPECTROMÈTRE

Chapitre I -

La partie Optique

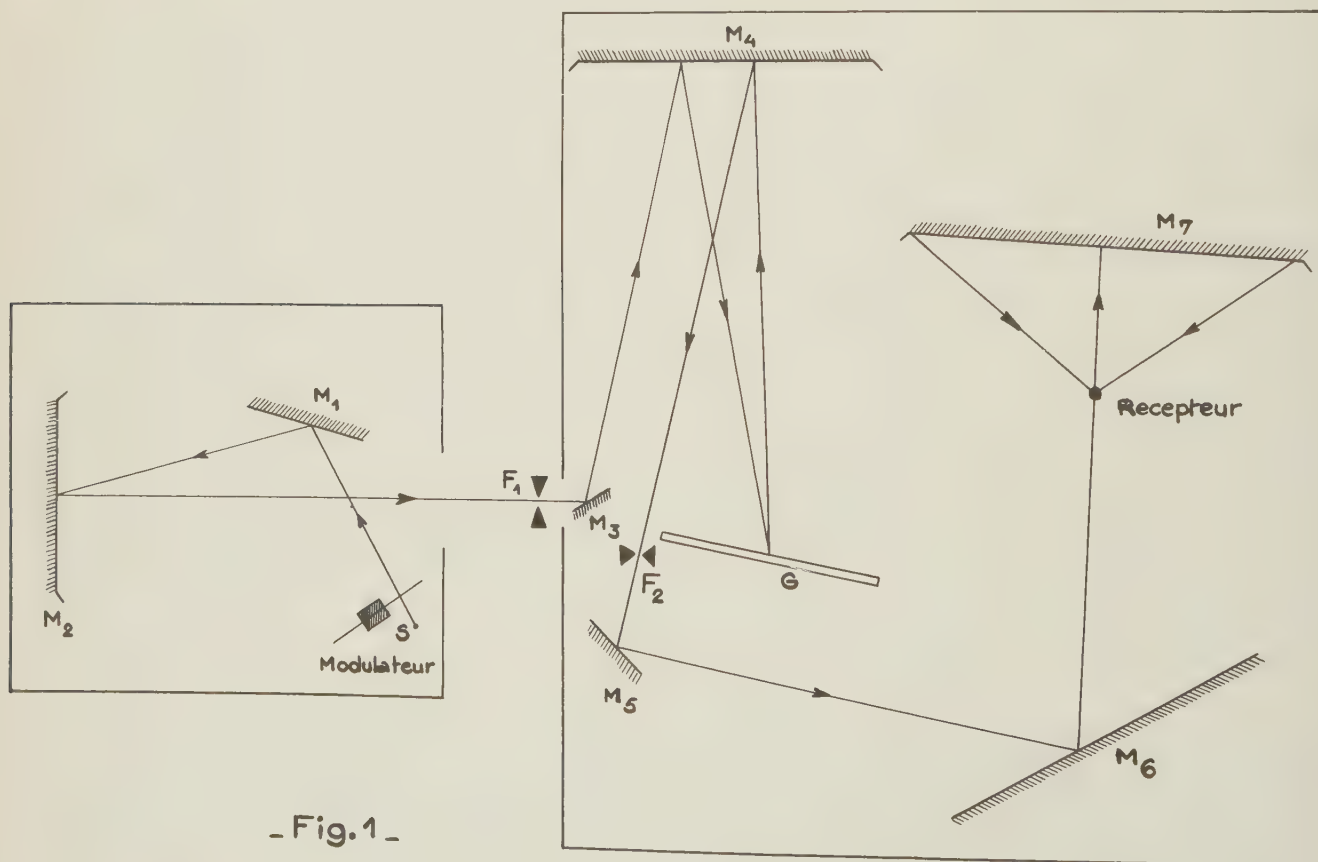
Lorsqu'on veut aborder l'étude spectrale de l'Infra-rouge lointain, le double problème que l'on doit résoudre est tout entier contenu dans la faible luminance des sources d'une part, et dans le rendement très mauvais de la détection thermique d'autre part. Pour venir à bout de ces difficultés, deux techniques seulement peuvent être utilisées. D'un côté, l'appareil disperseur peut être un réseau et il présente alors le grave inconvénient de "répartir" l'énergie entre les différents ordres de diffraction, ou bien on peut utiliser les ressources de l'interférométrie. Cette seconde méthode recueille actuellement de plus en plus d'adeptes, malgré l'inconvénient non négligeable que constitue la nécessité d'une calculatrice électronique pour l'analyse de Fourier des résultats [1] - [2]. S'il fallait dresser un bilan, on pourrait dire que pour les études spectrales intéressant les longueurs d'onde inférieures à 200 microns, la littérature apporte à peu près autant d'exemples d'utilisation des spectromètres à réseau [3] - [4] - [5] - [6] - que des interféromètres de différents types. Pour les fréquences plus basses [7] - [8] - la préférence semble devoir être accordée aux spectromètres à réseau. C'est vers une solution de ce type que nous nous sommes dirigés.

Lorsque nous entreprîmes la construction de cet appareil, nous avions à notre disposition, un récepteur pneumatique à cible étendue ($\emptyset = 3$ mm) et admettant un faisceau extrêmement ouvert (angle au sommet voisin de 170°) et un miroir elliptique spécialement choisi susceptible de fournir au récepteur toute l'étendue géométrique qu'il pouvait accepter. Ceci orientait heureusement nos travaux vers la conception d'un appareil à grand flux.

La figure 1 représente le schéma du spectromètre. Il est contenu dans deux cuves étanches en aluminium qui l'isolent de l'atmosphère. Ces deux caissons sont reliés entre eux, pendant la période de travail, par un manchon de chlorure de polyvinyle également étanche. Ce dispositif trouvera sa justification ultérieurement.

LE PREMONOCHROMATEUR -

La source S est une lampe à vapeur de mercure haute pression de type UA2 que nous avons utilisée pour la largeur relativement importante de l'arc (7 mm) comparée à celle par exemple d'un brûleur Phillips HPK 127 (largeur de l'arc : 3 mm). Le Miroir M_2 , qui est sphérique, a un rayon de quarante centimètres ; c'est un carré de 180 mm x 180 mm. Ces caractéristiques sont automatiquement imposées comme nous le savons [9] par l'ouverture du miroir elliptique réducteur d'image qui figure dans le spectromètre. Ce miroir M_2 peut être utilisé au voisinage des conditions de stigmatisme grâce au miroir plan M_1 (160 mm x 120 mm). Ce dispositif forme une image de la source sur la fente d'entrée F_1 du spectromètre. Il aurait certes été possible d'imaginer un prémonochromateur susceptible de présenter moins d'aberrations que celui-ci, mais nous verrons que la largeur des fentes utilisées ne justifie pas des précautions de cet ordre.



- Fig. 1 -

LE MONOCHROMATEUR PROPREMENT DIT -

Les rayons issus de la fente F_I sont déviés par un petit miroir M_3 (52 mm x 42 mm) sur le miroir M_4 qui est sphérique et de dimensions (235 mm x 135 mm). Son rayon est de 900 mm. La disposition est telle que la fente d'entrée F_I se trouve au foyer de M_4 . Le faisceau de rayons parallèles ainsi obtenu tombe alors sur le réseau G rectangulaire ($L = 175$ mm, $H = 120$ mm). Le faisceau monochromatique est de nouveau reçu par M_4 qui le focalise sur la fente de sortie F_2 . Les miroirs plans M_5 et M_6 amènent ensuite le faisceau lumineux sur le miroir elliptique M_7 qui forme sur la cible du récepteur pneumatique utilisé une image réduite de la fente de sortie ; M_7 a une ouverture de 336 mm et des distances focales $f_1 = 125$ mm et $f_2 = 860$ mm : son grandissement est donc sensiblement égal à 7.

Nous voyons que le montage utilisé est du type de Littrow ; aux nombreux avantages déjà connus qu'il présente [10] nous verrons ultérieurement que l'on peut ajouter une répartition de l'énergie diffractée telle que le filtrage d'un domaine spectral s'opère plus facilement. Nous avons utilisé deux réseaux de type échelle, de mêmes dimensions, ayant des pas de 380 microns et 750 microns et qui nous ont permis des études respectivement de 300 à 640 microns et de 600 à 1,300 microns. Dans les deux cas les angles de miroitement des facettes sont voisins de 26° . Nous utilisons le premier ordre de diffraction.

DIMENSIONS DES FENTES - POUVOIR SEPARATEUR -

Nous savons [11] que les caractéristiques géométriques du récepteur déterminent l'étendue maximum du faisceau que l'on peut introduire dans le spectromètre. Les dimensions de la cible du récepteur pneumatique ($\phi = 3$ mm) et le grandissement du miroir elliptique associé ($\gamma = 7$) étant donnés, nous voyons que la fente de sortie ne pourra excéder un carré de 21 x 21 mm, sans qu'il y ait perte d'énergie. Comme nous le verrons, cette limite nous a donné pleinement satisfaction et ne fût même atteinte qu'avec le réseau de pas le plus élevé. Lorsque les aberrations sont négligeables, on sait que le maximum de luminosité est obtenu en donnant des largeurs égales aux fentes d'entrée et de sortie. Or, on pourra vérifier facilement que dans la région spectrale où nous nous proposons d'opérer, et avec des largeurs de fentes aussi considérables, la notion même d'aberration n'est pratiquement plus à considérer.

Nous savons [9] que dans ces conditions la résolution obtenue sera supérieure à la quantité :

$$R = \frac{2 F \operatorname{tg} \theta}{\Delta x} = \frac{\nu}{\Delta \nu}$$

où F est la distance focale de M_4 , Δx la largeur des fentes et θ l'angle de diffraction donné par :

$$2 b \sin \theta = \lambda \quad (\text{dans l'ordre I})$$

De ces relations on peut déduire quelques performances possibles de cet appareil.

Avec le réseau $b = 380 \mu$ - si $\Delta x = 8 \text{ mm}$

$$\lambda = 300 \mu R \sim 50 \Delta \nu = 0,7 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = 640 \mu R \sim 230 \Delta \nu = 0,07 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{si } \Delta x = 15 \text{ mm}$$

$$\lambda = 300 \mu R \sim 26 \Delta \nu = 1,3 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = 640 \mu R \sim 123 \Delta \nu = 0,13 \text{ cm}^{-1}$$

Avec le réseau $b = 750 \mu$ $\Delta x = 20 \text{ mm}$

$$\lambda = 600 \mu R \sim 20 \Delta \nu = 0,8 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = 1300 \mu R \sim 90 \Delta \nu = 0,09 \text{ cm}^{-1}$$

Pratiquement nous avons constamment travaillé avec des fentes de 15 mm pour le premier réseau et des fentes de 20 mm pour le second et la résolution pratique reste assez éloignée de la résolution théorique attachée aux réseaux (540 et 240 respectivement) obtenue en multipliant le nombre de traits par l'ordre de diffraction. Nous voyons que la surpuissance du réseau quant au pouvoir séparateur reste grande. Il ne faut pas oublier cependant que l'ensemble source - récepteur limite également le pouvoir de résolution [1] .

L'ECLAIREMENT DU RESEAU -

La grande étendue géométrique du faisceau que peut admettre le récepteur justifie ici l'emploi d'un réseau de dimensions relativement grandes. Nous avons adapté notre dispositif Littrow de façon que l'image de la fente d'entrée donnée par le miroir M_3 , et la fente de sortie, se trouvent dans le même plan et très rapprochées l'une de l'autre (quatre centimètres). De cette manière, l'angle qui existe entre le faisceau incident sur le réseau et le faisceau diffracté recueilli sur la fente de sortie, n'est que de quelques degrés et le miroir collimateur M_4 travaille ainsi dans des conditions de stigmatisme aussi bonnes que possibles.

La disposition des différentes facettes du réseau, ainsi que la détermination du domaine spectral seront précisées après l'étude des dispositifs de filtrage qui font l'objet du chapitre suivant.

Chapitre II

Le Filtrage - Théorie des réseaux

Lorsque l'on prétend faire de la spectroscopie en utilisant un réseau comme appareil disperseur, il ne faut pas perdre de vue que tous les ordres de diffraction superposés sont recueillis sur la fente de sortie : en même temps que la longueur d'onde λ dans l'ordre I, il arrive les longueurs d'onde $\lambda/2$ dans l'ordre 2, $\lambda/3$ dans l'ordre 3 etc.... Le problème se pose donc de délimiter, à partir d'un réseau disperseur donné, la région d'étude la plus favorable et d'éliminer ensuite rigoureusement toute longueur d'onde parasite, d'où qu'elle vienne, de façon à avoir sur la fente de sortie un phénomène strictement monochromatique. Il s'agit donc de trouver des filtres parfaitement opaques aux fréquences parasites et dont la zone de coupure soit aussi nette que possible. Chronologiquement, nous avons cherché d'une manière tout à fait empirique à utiliser des réseaux échelettes dans l'ordre zéro comme filtres par réflexion [12]. Les observations effectuées, assez surprenantes, nous ont amené à élaborer une théorie complète de la réflexion de l'infra-rouge lointain par les réseaux échelettes. En même temps qu'une explication à un certain nombre de phénomènes, nous avons obtenu un outil mathématique intéressant pour l'élimination de l'énergie parasite d'un spectromètre.

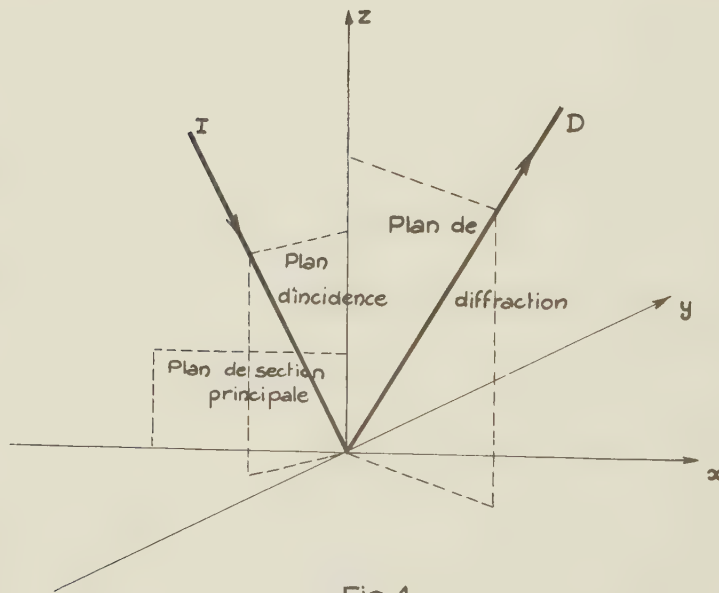
A - ETUDE DES RESEAUX ECHELETTES -

Nous ferons cette étude en compliquant progressivement le modèle. La première approximation négligera complètement le facteur d'obliquité et ne s'intéressera qu'au cas d'un réseau constitué d'une série de bandes réfléchissantes séparées par des bandes parfaitement absorbantes. La deuxième partie de l'étude introduira l'influence de l'obliquité et abordera le cas d'un réseau échelette réel ; enfin en dernier lieu une théorie vectorielle élémentaire tentera d'expliquer l'existence d'un phénomène de polarisation. [13]

1) CONVENTIONS ET DEFINITIONS -

Nous conviendrons de rapporter la surface du réseau à deux axes rectangulaires ox , oy de telle sorte que oy soit parallèle aux traits du réseau. L'axe oz sera dirigé positivement dans le sens de la lumière réfléchi normalement à la surface du réseau. Le plan oxz sera alors appelé le plan de section principale. Les rayons lumineux seront considérés comme des axes orientés dans le sens de la propagation de la lumière ; les angles de ces rayons avec les axes de coordonnées seront les angles de deux demi-droites orientées, compris entre 0 et 2π , et mesurés dans le sens trigonométrique habituel. Etant donné le rayon incident Io , il sera défini par les angles α_1, β_1, i_1 qu'il fait respectivement avec les axes ox, oy, oz . Les demi-droites oz, oI définissent le plan d'incidence. Nous appellerons ψ_1 l'angle de l'axe ox avec la projection de Io sur le plan oxy . Nous définirons de la même façon pour un rayon diffracté oD , les angles i_2, α_2, β_2 et ψ_2 ainsi que le plan de diffraction (fig.I). Nous avons entre ces angles le groupe de relations évidentes :

$$(I) \quad \begin{aligned} \cos \alpha_I &= -\sin i_I \cos \psi_I & ; & \quad \cos \alpha_2 = -\sin i_2 \cos \psi_2 \\ \cos \beta_I &= -\sin i_I \sin \psi_I & ; & \quad \cos \beta_2 = -\sin i_2 \sin \psi_2 \end{aligned}$$



- Fig.1 -

2) DIFFRACTION PAR UNE BANDE REFLECHISSANTE RECTANGULAIRE

Le plan xoy devient le plan de la bande. Soient a et b les deux dimensions du rectangle, respectivement suivant ox et oy. Les différences de marche totales pour ces deux dimensions sont :

$$\begin{aligned}\Delta a &= a (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_I) \\ \Delta b &= b (\cos \beta_2 - \cos \beta_I)\end{aligned}\quad (2)$$

L'intensité diffractée en fonction de la direction $\alpha_2 \beta_2$ est donc régie par la relation :

$$I = I_0 \quad (3) \quad \left\{ \frac{\sin \frac{\pi a}{\lambda} (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_I)}{\frac{\pi a}{\lambda} (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_I)} \right\}^2 \left\{ \frac{\sin \frac{\pi b}{\lambda} (\cos \beta_2 - \cos \beta_I)}{\frac{\pi b}{\lambda} (\cos \beta_2 - \cos \beta_I)} \right\}^2$$

Les directions d'éclairement maximum sont celles données par l'une ou l'autre des relations suivantes :

$$\begin{aligned}a (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_I) &= k \lambda \\ b (\cos \beta_2 - \cos \beta_I) &= k' \lambda\end{aligned}\quad (4)$$

Ces relations définissent deux familles de cônes circulaires respectivement coaxiaux.

Le phénomène se simplifie quelque peu dans le cas où l'un des côtés, b par exemple, est beaucoup plus long que l'autre. Il n'existe alors pratiquement pas de lumière en dehors des directions :

$$\cos \beta_2 - \cos \beta_I = 0 \quad (4')$$

et la relation (3) devient :

$$I = I_0 \quad (3') \quad \left\{ \frac{\sin \frac{\pi a}{\lambda} (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_I)}{\frac{\pi a}{\lambda} (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_I)} \right\}^2$$

3) ETUDE SOMMAIRE DU RESEAU PLAN -

Considérons maintenant un ensemble de N facettes réfléchissantes de largeur a, situées dans un même plan Oxy et séparées l'une de l'autre par des espaces non réfléchissants. Soit b la période du réseau schématique ainsi constitué. Considérons un point 0' de coordonnées xy dans le plan xoy. La différence de marche à l'infini pour deux rayons parallèles diffractés en 0 et 0' sera :

$$\Delta = x (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_I) + y (\cos \beta_2 - \cos \beta_I) \quad (5)$$

et le déphasage :

$$\varphi = 2 \pi \Delta / \lambda$$

Les directions d'éclairement maximum seront déterminées par les relations de concordance de phase :

$$\begin{cases} x (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_I) = k_I \lambda & (a) \\ y (\cos \beta_2 - \cos \beta_I) = k_2 \lambda & (b) \end{cases} \quad (6)$$

mais il est ici une variable continue et il n'y aura de direction d'éclairement maximum que pour $k_2 = 0$. Par contre x est une variable périodique de période b et il suffira que pour $x = b$, la relation (6a) soit vérifiée. Les équations (6) deviennent donc :

$$\begin{cases} b (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_I) = k \lambda \\ \cos \beta_2 - \cos \beta_I = 0 \end{cases} \quad (6')$$

Compte tenu des relations (I), (3'), (6'), l'intensité diffractée dans une direction $\alpha_2 \beta_2$ par un réseau simple s'écrit :

$$I = I_0 \left\{ \frac{\sin \frac{\pi a}{\lambda} (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_I)}{\frac{\pi a}{\lambda} (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_I)} \right\}^2 \left\{ \frac{\sin \frac{N \pi b}{\lambda} (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_I)}{\sin \frac{\pi b}{\lambda} (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_I)} \right\}^2 \quad (7)$$

avec : $\cos \beta_2 - \cos \beta_I = 0$

Les relations (6') montrent que les directions d'éclairement maximum constituent une gerbe conique [14] comprenant le rayon géométrique ($\cos \beta_2 - \cos \beta_I = 0$; $\cos \alpha_2 - \cos \alpha_I = 0$)

4) CAS GENERAL DU RESEAU ECHELETTE -

Nous nous bornerons pour l'instant à un réseau échelette simplifié constitué de N facettes réfléchissantes inclinées d'un angle ξ sur le plan du réseau, si bien que le système d'axes relatif au plan d'une facette se déduit du système d'axes relatif au réseau par une rotation d'angle ξ et d'axe Oy . Donc en affectant d'un indice f les paramètres relatifs à une facette nous aurons :

$$\begin{aligned} \cos \alpha_{If} &= \cos \alpha_I \cos \xi + \cos i_I \sin \xi \\ \cos \alpha_{2f} &= \cos \alpha_2 \cos \xi + \cos i_2 \sin \xi \\ \cos \beta_{If} &= \cos \beta_I \\ \cos \beta_{2f} &= \cos \beta_2 \end{aligned} \quad (8)$$

Les formules du réseau deviennent donc :

$$I = I_0 \left\{ \frac{\sin \left[\frac{\pi a}{\lambda} (\cos \alpha_2 \cos \xi + \cos i_2 \sin \xi - \cos \alpha_I \cos \xi - \cos i_I \sin \xi) \right]}{\frac{\pi a}{\lambda} (\cos \alpha_2 \cos \xi + \cos i_2 \sin \xi - \cos \alpha_I \cos \xi - \cos i_I \sin \xi)} \right\}^2 \times \left\{ \frac{\sin \frac{N \pi \Delta}{\lambda}}{\sin \frac{\pi \Delta}{\lambda}} \right\}^2 \quad (9a)$$

$$\Delta = b (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_1) \quad (9b)$$

$$0 = \cos \beta_2 - \cos \beta_1 \quad (9c)$$

Le problème de la répartition de l'énergie dans les différents ordres suivant la longueur d'onde consiste à étudier comment se comporte le terme d'une facette quand $\Delta = k\lambda$, c'est à dire la variation de :

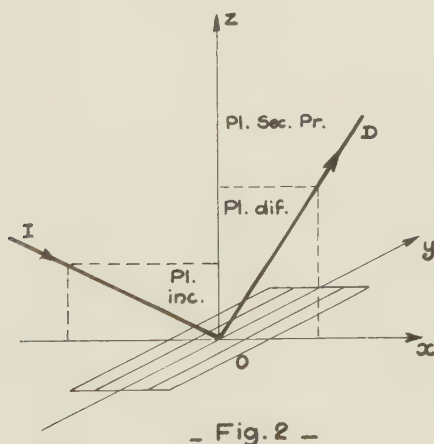
$$Y = \left\{ \frac{\sin \left[\frac{\pi a}{\lambda} \left\{ \cos \xi (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_1) + \sin \xi (\cos i_2 - \cos i_1) \right\} \right]}{\frac{\pi a}{\lambda} \left[\cos \xi (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_1) + \sin \xi (\cos i_2 - \cos i_1) \right]} \right\}^2$$

$$\text{quand : } b (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_1) = k\lambda$$

$$\text{avec : } \cos \beta_2 - \cos \beta_1 = 0$$

Nous allons préciser cette étude pour deux positions particulièrement intéressantes du réseau [15]

a) Plan d'incidence parallèle au plan de section principale (Fig. 2)



- Fig. 2 -

C'est dans cette position que sont généralement utilisés les réseaux. Dans ce cas nous avons :

$$\beta_1 = \frac{\pi}{2} + n\pi; \text{ soit : } \beta_2 = \frac{\pi}{2} + n\pi$$

et

$$\begin{cases} \alpha_1 = i_1 + \pi/2 \\ \alpha_2 = i_2 + \pi/2 \end{cases}$$

Les expressions précédentes deviennent alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} Y = \left\{ \frac{\sin \left[\frac{\pi a}{\lambda} \left\{ \sin(\xi - i_2) - \sin(\xi - i_1) \right\} \right]}{\frac{\pi a}{\lambda} \left[\sin(\xi - i_2) - \sin(\xi - i_1) \right]} \right\}^2 \\ b (\sin i_1 - \sin i_2) = k \lambda \end{array} \right. \quad (10)$$

Remarquons que dans un ordre donné, les longueurs d'onde resteront inférieures à une valeur maximum $(\lambda_M)_{//}$ correspondant à une direction de diffraction $i_2 = \frac{3\pi}{2}$, soit donc :

$$\lambda < (\lambda_M)_{//} = \frac{b}{k} (\sin i_1 + 1)$$

$$\nu > (\nu_M)_{//} = \frac{k}{b (\sin i_1 + 1)}$$

Par ailleurs, la quantité Y atteindra sa valeur maximum quand l'argument du sinus sera nul et la variation de Y en fonction de λ se fera suivant le type $\frac{\sin u}{u}$ bien connu. Donc dans un ordre donné, l'intensité sera la plus grande pour une longueur d'onde telle que :

$$\sin(\xi - i_2) = \sin(\xi - i_1)$$

$$\text{ou } \xi - i_2 = \pi - (\xi - i_1) \quad (+ 2n\pi)$$

$$i_2 = -i_1 + 2\xi - \pi$$

(direction de la réflexion spéculaire)

Compte tenu de la relation :

$$b (\sin i_1 - \sin i_2) = k \lambda$$

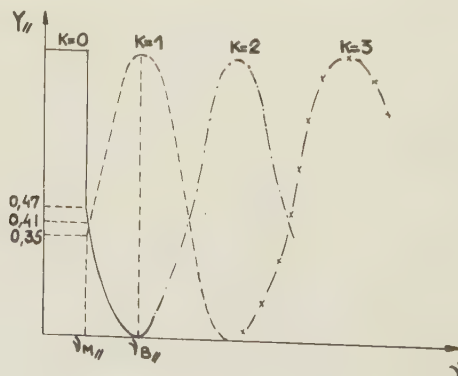
On obtient finalement :

$$+ 2 b \sin \xi \cos(i_1 - \xi) = k (\lambda_B)_{//}$$

Par conséquent la fréquence ν_B dans l'ordre k sera :

$$(\nu_B)_{//} = \frac{k}{2 b \sin \xi \cos(i_1 - \xi)}$$

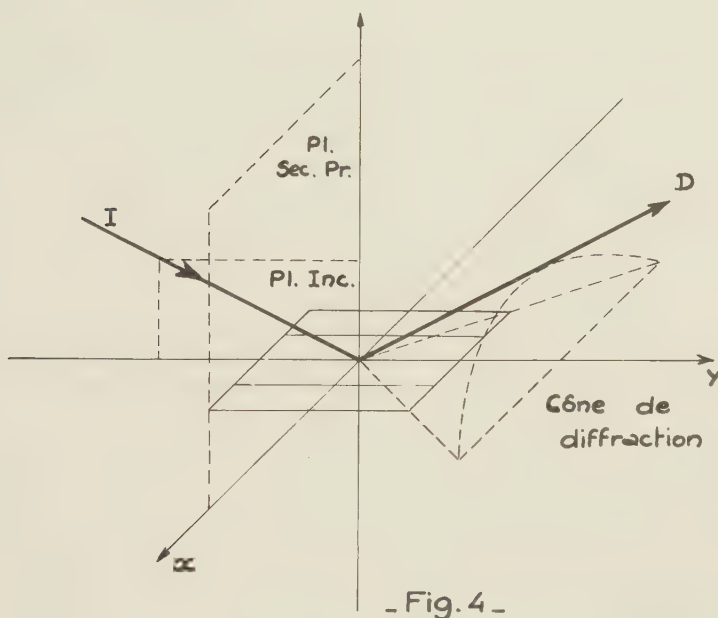
On retrouve la formule donnant les fréquences de miroitement d'un réseau échelonné utilisé dans les conditions usuelles et le facteur de réflexion du réseau est représenté par la figure 3. Nous



- Fig. 3 -

pouvons remarquer que plus le réseau est attaqué sous une grande incidence, plus le domaine des longueurs d'onde passant dans l'ordre zéro avec une énergie supérieure à 50.% est étendu (les traits paraissent plus serrés).

b) Plan d'incidence perpendiculaire au plan de section principale (fig. 4)



Dans cette position du réseau, nous avons : $\alpha_I = \frac{\pi}{2}$ $\beta_I = i_I + \frac{\pi}{2}$

Les expressions précédentes deviennent alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} Y = \left\{ \frac{\sin \left[\frac{\pi a}{\lambda} \left\{ \cos \alpha_2 \cos \xi + \sin \xi (\cos i_2 - \cos i_I) \right\} \right]}{\frac{\pi a}{\lambda} \left[\cos \alpha_2 \cos \xi + \sin \xi (\cos i_2 - \cos i_I) \right]} \right\}^2 \quad (\text{IIa}) \\ b \cos \alpha_2 = k \lambda \quad (\text{IIb}) \\ \cos \beta_2 + \sin i_I = 0 \quad (\text{IIc}) \end{array} \right.$$

Dans un ordre donné, nous voyons que la variation d'intensité avec la longueur d'onde est représentée par une courbe du même type que précédemment. Nous allons calculer la longueur d'onde $(\lambda_B)_\perp$ pour laquelle l'intensité est maximum dans l'ordre k, c'est à dire celle pour laquelle l'argument du sinus s'annule. Les trois relations (II) nous donnent :

$$\cos \alpha_2 \cos \xi + \sin \xi (\cos i_2 - \cos i_I) = 0 \quad (12a)$$

$$b \cos \alpha_2 = k (\lambda_B) \quad (12b)$$

$$\cos \beta_2 + \sin i_I = 0 \quad (12c)$$

Il s'agit avec ces trois relations, d'exprimer $(\lambda_B)_\perp$ en fonction des données connues, relatives au rayon incident et au réseau, c'est à dire ξ et i_I . On peut les écrire

$$\begin{aligned}\cos i_2 - \cos i_I &= -\frac{I}{\operatorname{tg} \Xi} - \frac{k}{b} (\lambda_B)_\perp \\ -\sin i_2 \cos \psi_2 &= k (\lambda_B)_\perp \\ \sin i_I - \sin i_2 \sin \psi_2 &= 0\end{aligned}$$

De la seconde on tire :

$$\sin i_2 = \frac{-k (\lambda_B)_\perp}{b \cos \psi_2}$$

$$\text{d'où} \quad \cos i_2 = \sqrt{1 - \frac{k^2 (\lambda_B)_\perp^2}{b^2 \cos^2 \psi_2}}$$

La seconde et la troisième donnent :

$$\operatorname{tg} \psi_2 = -\frac{b \sin i_I}{k (\lambda_B)_\perp}$$

et

$$\frac{I}{\cos^2 \psi_2} = I + \operatorname{tg}^2 \psi_2 = I + \frac{b^2 \sin^2 i_I}{k^2 (\lambda_B)_\perp^2} I$$

$$\cos i_2 = \sqrt{1 - \frac{k^2 (\lambda_B)_\perp^2}{b^2} - \sin^2 i_I}$$

En portant cette valeur dans la relation (12a) on obtient

$$\sqrt{\cos^2 i_I - \frac{k^2}{b^2} \lambda_{B\perp}^2} - \cos i_I = -\frac{I}{\operatorname{tg} \Xi} - \frac{k}{b} (\lambda_B)_\perp$$

Toutes simplifications faites on arrive à :

$$(\lambda_B)_\perp = \frac{b \cos i_I \sin^2 \Xi}{k} \quad (a)$$

$$(\nu_B)_\perp = \frac{k}{b \cos i_I \sin^2 \Xi} \quad (b) \quad (13)$$

Par ailleurs l'étude de la figure 4 ainsi que celle des relations (12) nous montrent que la lumière diffractée n'existe pas en dehors d'un certain cône ; les angles i_2 et α_2 ne peuvent varier qu'entre deux valeurs limites. Ainsi :

$$\beta_2 = -\frac{\pi}{2} - i_I$$

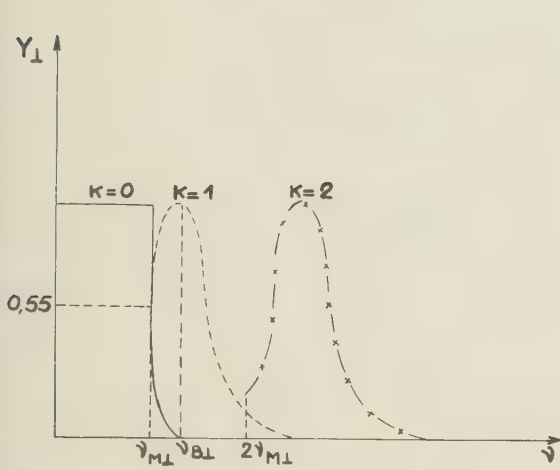
$$\frac{3\pi}{2} < i_2 < \frac{3\pi}{2} + \beta_2 = \pi - i_I$$

$$\frac{\pi}{2} < \alpha_2 < \frac{\pi}{2} + \beta_2 = -i_I$$

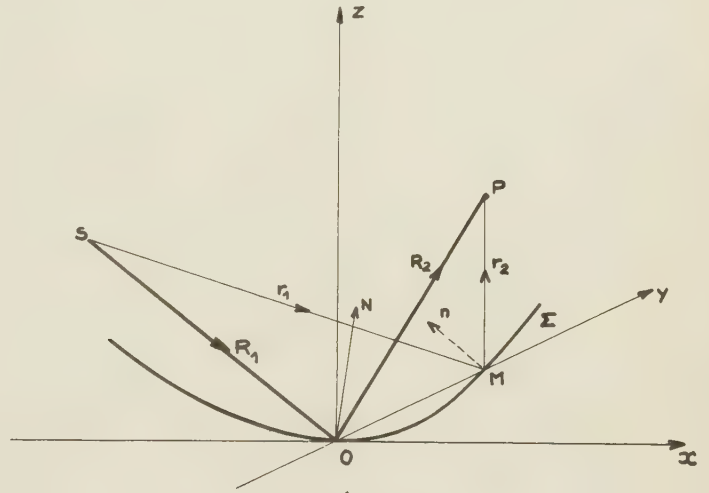
Il en résulte évidemment que toutes les longueurs d'onde ne peuvent exister dans un ordre donné. La longueur d'onde maximum $(\lambda_M)_\perp$ dans l'ordre k sera celle donnée par la relation (IIb) appliquée à l'observation dans le plan du réseau. Donc :

$$\begin{aligned}(\lambda_M)_\perp &= \frac{b \cdot \cos i_I}{k} \\ (\nu_M)_\perp &= \frac{k}{b \cdot \cos i_I}\end{aligned}$$

Nous constatons immédiatement que lorsque le plan d'incidence est perpendiculaire au plan de section principale, le domaine des longueurs d'onde passant dans un ordre est plus étendu que lorsque le plan d'incidence est parallèle au plan de section principale. D'autre part, l'existence d'une longueur d'onde "seuil" (λ_M) fait qu'un domaine important se trouve uniquement concentré dans l'ordre zéro, cette "longueur d'onde seuil" se trouvant d'ailleurs relativement proche de la longueur d'onde diffractée dans le "blaze" pour l'ordre I. Nous avons présenté figure 5, la répartition de l'énergie suivant la longueur d'onde dans les différents ordres en ne tenant compte que du maximum principal et en admettant que ce qui n'est pas dans les ordres I, 2, ... se trouve dans l'ordre zéro.



- Fig.5 -



- Fig.6 -

Cette première étude, très sommaire, laisse déjà prévoir que les réseaux échelettes peuvent constituer des filtres passe-bas intéressants.

5) MISE EN EQUATION DU PRINCIPE D'HUYGENS [16]

Cette théorie est beaucoup trop élémentaire et néglige un certain nombre de facteurs comme l'effet d'obliquité que nous allons maintenant introduire.

Considérons (fig. 6) une surface Σ réfléchissante éclairée par une source lumineuse, rapportée à un système d'axes $Oxyz$ avec les mêmes conventions que plus haut ; soit $\vec{Mn}$ la normale orientée en chaque point M de Σ ; $\vec{On}$ la normale au point O origine à Σ . Soit r_I la distance SM , R_I la distance SO ; r_2 et R_2 les distances de M et O à un point P d'observation.

Chaque point M reçoit une onde lumineuse issue de S , et qui peut être mise sous la forme :

$$v = \frac{V}{r_I} \exp \left[j\omega \left(t - \frac{r_I}{c} \right) \right]$$

où c est la célérité de la lumière dans le vide.

Désignons par ψ le facteur de propagation de v ; soit :

$$\psi_M = \frac{I}{r_I} \exp \left(-j \frac{\omega r}{c} I \right)$$

Cherchons l'expression de l'onde qui, provenant de la diffraction au point M, parvient au point P d'observation soit :

$$u = \varphi(xyz) \exp(j\omega t)$$

Les ondes u et v doivent satisfaire avant tout l'équation de propagation des ondes :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c^2 \Delta u \quad \text{soit :} \quad \Delta \varphi + \frac{\omega^2}{c^2} \varphi = 0$$

$$\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = c^2 \Delta v \quad \Delta \psi + \frac{\omega^2}{c^2} \psi = 0$$

Étant données deux fonctions scalaires de points, sans singularités dans un volume τ limité par une surface Σ , la relation de Green nous permet d'écrire :

$$\iiint_{\tau} (\varphi \Delta \psi - \psi \Delta \varphi) d\tau = \iint_{\Sigma} \left(\varphi \frac{\partial \psi}{\partial n} - \psi \frac{\partial \varphi}{\partial n} \right) d\sigma$$

En appliquant cette relation au cas présent, nous avons :

$$\iint_{\Sigma} \left(\psi \frac{\partial \varphi}{\partial n} - \varphi \frac{\partial \psi}{\partial n} \right) d\sigma = \iiint_{\tau} \left(-\varphi \frac{\omega^2}{c^2} \psi + \psi \frac{\omega^2}{c^2} \varphi \right) d\tau = 0$$

Posons : $k = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$

Et cherchons pour des solutions de la forme :

$$\varphi = \frac{A}{r} \cdot \exp(-jkr)$$

En fait, pour $r = 0$ la fonction φ n'a plus une définition convenable ; en d'autres termes, elle présente une singularité pour $r = 0$ et la formule de Green ne peut plus s'appliquer. On entoure P d'une petite sphère Σ_0 de rayon r_0 et on intègre la formule de Green, alors parfaitement applicable, sur l'ensemble des surfaces Σ et Σ_0 . La solution du problème sera obtenue en cherchant à la limite ce qu'il advient lorsque r_0 devient nul. Il nous faut donc écrire :

$$\iint_{\Sigma} + \iint_{\Sigma_0} = 0$$

Sur Σ_0 nous avons : $\frac{\partial}{\partial n} = -\frac{\partial}{\partial r}$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial n} \left[\frac{\exp(-jkr)}{r} \right] &= -\frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{\exp(-jkr)}{r} \right] \\ &= jk \frac{\exp(-jkr)}{r} + \frac{\exp(-jkr)}{r^2} \end{aligned}$$

soit :

$$\iint_{\Sigma_0} \left[\varphi \frac{\delta}{\delta n} \left\{ \frac{\exp(-jkr)}{r} \right\} - \frac{\delta \varphi}{\delta n} \left\{ \frac{\exp(-jkr)}{r} \right\} \right] d\sigma =$$

$$\iint_{\Sigma_0} \exp(-jkr) \left[\frac{1}{r} \frac{\delta \varphi}{\delta r} + \frac{\varphi}{r^2} + \frac{jk}{r} \varphi \right] d\sigma$$

Sur la sphère Σ_0 on a $r = r_0$ et $d\sigma = r_0^2 d\Omega$, où $d\Omega$ est l'élément d'angle solide soutendu par l'élément de sphère $d\sigma$

$$\iint_{\Sigma_0} = \int_0^{4\pi} \exp(-jkr_0) \left[r_0 \frac{\delta \varphi}{\delta r} + jkr_0 \varphi + \varphi \right] d\Omega$$

Quand r_0 tend vers zéro, φ tend vers sa valeur en P soit φ_P et la valeur de l'intégrale est $4\pi\varphi_P$.

Nous pourrions donc écrire :

$$\varphi_P = - \frac{A}{4\pi} \iint_{\Sigma} \left[\frac{\exp(-jkr_2)}{r_2} \cdot \frac{\delta}{\delta n} \left\{ \frac{\exp(-jkr_I)}{r_I} \right\} - \frac{\delta}{\delta n} \left\{ \frac{\exp(-jkr_2)}{r_2} \right\} \cdot \frac{\exp(-jkr_I)}{r_I} \right] d\sigma$$

$$\frac{\delta}{\delta n} \left\{ \frac{\exp(-jkr_I)}{r_I} \right\} = \frac{\delta}{\delta r_I} \left\{ \frac{\exp(-jkr_I)}{r_I} \right\} \frac{\delta r_I}{\delta n}$$

$$= \exp(-jkr_I) \left[\frac{jk}{r_I} + \frac{1}{r_I^2} \right] \cos(n, r_I)$$

$$\frac{\delta}{\delta n} \left\{ \frac{\exp(-jkr_2)}{r_2} \right\} = \frac{\delta}{\delta r_2} \left\{ \frac{\exp(-jkr_2)}{r_2} \right\} \frac{\delta r_2}{\delta n}$$

$$= \exp(-jkr_2) \left[\frac{jk}{r_2} + \frac{1}{r_2^2} \right] \cos(n, r_2)$$

Quand les distances r_I et r_2 deviennent grandes, les seconds termes sont négligeables et on obtient :

$$\varphi_P = \frac{jkA}{4\pi} \iint_{\Sigma} \frac{\exp\{-jk(r_I + r_2)\}}{r_I r_2} \left[\cos(n, r_2) - \cos(n, r_I) \right] d\sigma$$

C'est la relation de Fresnel - Kirchhoff.

Pour r_I et r_2 devenant infiniment grands, le terme multipliant l'exponentielle devient pratiquement constant et peut être sorti de l'intégrale :

$$\varphi_P = \frac{jkA}{4\pi} \cdot \frac{1}{R_I R_2} \left[\cos(n, R_2) - \cos(n, R_I) \right] \iint_{\Sigma} \exp[jk(r_I + r_2)] d\sigma$$

appelons : ξ, η, ζ , les coordonnées du point M

x_I, y_I, z_I celles de S

x_2, y_2, z_2 celles de P

$$\begin{aligned} \text{alors : } r_I &= \sqrt{(x_I - \xi)^2 + (y_I - \eta)^2 + (z_I - \zeta)^2} \\ &= \sqrt{R_I^2 - 2(x_I \xi + y_I \eta + z_I \zeta) + (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \end{aligned}$$

Développons par rapport à ξ, η, ζ

$$r_I = R_I - \frac{x_I \xi}{R_I} - \frac{y_I \eta}{R_I} - \frac{z_I \zeta}{R_I} + \frac{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}{2 R_I} + \frac{(x_I \xi + y_I \eta + z_I \zeta)^2}{2 R_I^3}$$

Introduisons les cosinus directeurs du rayon lumineux

$$\begin{aligned} \frac{x_I}{R_I} &= -l_I ; \quad \frac{y_I}{R_I} = -m_I ; \quad \frac{z_I}{R_I} = -n_I ; \quad \text{soit :} \\ \begin{cases} r_I &= R_I + (l_I \xi + m_I \eta + n_I \zeta) + \frac{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 - (l_I \xi + m_I \eta + n_I \zeta)^2}{2 R_I} \\ r_2 &= R_2 - (l_2 \xi + m_2 \eta + n_2 \zeta) + \frac{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 - (l_2 \xi + m_2 \eta + n_2 \zeta)^2}{2 R_2} \end{cases} \end{aligned}$$

Si les points S et P s'éloignent à l'infini on peut écrire :

$$\begin{aligned} \exp \left[-jk (r_I + r_2) \right] &= \exp \left[-jk (R_I + R_2) \right] \cdot \exp jk \Phi \\ \text{avec : } \Phi &= \xi (l_2 - l_I) + \eta (m_2 - m_I) + \zeta (n_2 - n_I) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{et : } \varphi_P &= \frac{A}{4\pi} \frac{jk}{R_I R_2} \exp \left[-jk (R_I + R_2) \right] \left[\cos (N, R_2) - \cos (N, R_I) \right] \\ &\quad \times \int_{\Sigma} \exp (jk \Phi) d\sigma \end{aligned}$$

A la limite, les ondes incidentes en M et les ondes diffractées sont des ondes planes. Tous les termes qui dépendent de la distance sans dépendre de la direction se groupent dans un facteur d'amplitude :

$$\boxed{\begin{aligned} \varphi_{l_2 m_2 n_2} &= \frac{U}{2} \left[\cos (N, R_2) - \cos (N, R_I) \right] \int_{\Sigma} \exp (jk \Phi) d\sigma \\ \Phi &= \xi (l_2 - l_I) + \eta (m_2 - m_I) + \zeta (n_2 - n_I) \end{aligned}}$$

C'est en fait la formule de base pour tout calcul de diffraction. Compte tenu du facteur d'obliquité les relations que nous avons établies précédemment deviennent :

1) Pour un réseau plan

$$I = \left(\frac{A}{2} \right)^2 \left[\cos i_2 - \cos i_I \right]^2 \left[\frac{\sin \left\{ \frac{\pi a}{\lambda} (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_I) \right\}}{\frac{\pi a}{\lambda} (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_I)} \right]^2 \times$$

$$\left[\frac{\sin \frac{\pi \Delta N}{\lambda}}{\sin \frac{\pi \Delta}{\lambda}} \right]^2$$

avec $\Delta = b (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_I)$

$$0 = \cos \beta_2 - \cos \beta_I$$

2) Pour un réseau échelonné : la répartition de l'énergie dans les différents ordres sera :

$$Y = \left(\frac{A}{2} \right)^2 \left[\cos i_2 \cos \xi - \cos \alpha_2 \sin \xi - \cos i_I \cos \xi + \cos \alpha_I \sin \xi \right]^2 \cos^2 \xi$$

$$\left[\frac{\sin \left\{ \frac{\pi a}{\lambda} (\cos \alpha_2 \cos \xi + \cos i_2 \sin \xi - \cos \alpha_I \cos \xi - \cos i_I \sin \xi) \right\}}{\frac{\pi a}{\lambda} (\cos \alpha_2 \cos \xi + \cos i_2 \sin \xi - \cos \alpha_I \cos \xi - \cos i_I \sin \xi)} \right]^2$$

avec :

$$b (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_I) = k \lambda$$

$$\cos \beta_2 - \cos \beta_I = 0$$

- Si le rayon incident est dans le plan de section principale

$$Y = \left(\frac{A}{2} \right)^2 \cos^2 \xi \left[\cos (i_2 - \xi) - \cos (i_I - \xi) \right]^2 \times$$

$$\left[\frac{\sin \left\{ \frac{\pi a}{\lambda} [\sin (\xi - i_I) - \sin (\xi - i_2)] \right\}}{\frac{\pi a}{\lambda} [\sin (\xi - i_I) - \sin (\xi - i_2)]} \right]^2$$

$$b (\sin i_I - \sin i_2) = k \lambda$$

- Si le plan d'incidence est perpendiculaire au plan de section principale :

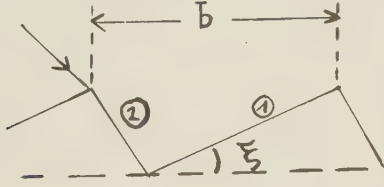
$$Y = \left(\frac{A}{2} \right)^2 \cos^2 \xi \left[\cos \xi (\cos i_2 - \cos i_I) - \cos \alpha_2 \sin \xi \right]^2 \times$$

$$\left[\frac{\sin \left\{ \frac{\pi a}{\lambda} [\cos \alpha_2 \cos \xi + \sin \xi (\cos i_2 - \cos i_I)] \right\}}{\frac{\pi a}{\lambda} [\cos \alpha_2 \cos \xi + \sin \xi (\cos i_2 - \cos i_I)]} \right]^2$$

$$b \cos \alpha_2 = k \lambda$$

$$\cos \beta_2 + \sin i_I = 0$$

6) RESEAU ECHELETTE REEL : ACTION CONJUGUEE DE DEUX SERIES DE FACETTES -



A partir de maintenant, nous allons considérer le réseau dans son ensemble, c'est à dire en tenant compte, pour chaque trait, de deux facettes qui limitent le sillon ; Ξ représente l'angle

de la facette la moins inclinée, avec le plan du réseau. Cette facette sera dite n°1 ; la facette n°2 est alors inclinée d'un angle $\Xi' = \Xi - \pi/2$. Compte tenu des résultats précédents, nous pourrions écrire les ondes diffractées par chacune des facettes et les ajouter.

a) Le rayon incident est dans le plan de section principale :

Nous avons dans ce cas les ondes Y_1 diffractée par la facette n°1 et Y_2 diffractée par la facette n°2 telles que :

$$Y_1 = \frac{A}{2} \cos \Xi \left[\cos (i_2 - \Xi) - \cos (i_1 - \Xi) \right] \times$$

$$\left[\frac{\sin \left[\frac{\pi b}{\lambda} \cos \Xi \left\{ \sin (\Xi - i_1) - \sin (\Xi - i_2) \right\} \right]}{\frac{\pi b}{\lambda} \cos \Xi \left[\sin (\Xi - i_1) - \sin (\Xi - i_2) \right]} \right] \times$$

$$\exp \left[-j \frac{\pi b}{\lambda} \cos \Xi \left\{ \sin (\Xi - i_2) - \sin (\Xi - i_1) \right\} \right]$$

avec : $b (\sin i_1 - \sin i_2) = k \lambda$

$$\text{et } Y_2 = \frac{A}{2} \sin \Xi \left[\sin (i_1 - \Xi) - \sin (i_2 - \Xi) \right] \times$$

$$\left[\frac{\sin \left[\frac{\pi b}{\lambda} \sin \Xi \left\{ \cos (\Xi - i_1) - \cos (\Xi - i_2) \right\} \right]}{\frac{\pi b}{\lambda} \sin \Xi \left[\cos (\Xi - i_1) - \cos (\Xi - i_2) \right]} \right] \times$$

$$\exp \left[-j \frac{\pi b}{\lambda} \sin \Xi \left\{ \cos (\Xi - i_2) - \cos (\Xi - i_1) \right\} \right]$$

On remarque que :

$$\cos \Xi \left[\sin (\Xi - i_1) - \sin (\Xi - i_2) \right] + \sin \Xi \left[\cos (\Xi - i_2) - \cos (\Xi - i_1) \right]$$

$$= \sin i_2 - \sin i_1$$

Par conséquent l'intensité de l'onde diffractée par l'ensemble des deux facettes dans la direction i_2 pour la radiation λ et l'ordre k sera :

$$Y = \frac{A}{4}^2 \left[\cos \Xi \left[\cos (i_2 - \Xi) - \cos (i_1 - \Xi) \right] \right] \times$$

$$(14a) \quad \left\{ \frac{\sin \left[\frac{\pi b}{\lambda} \cos \xi \left\{ \sin (i_I - \xi) - \sin (i_2 - \xi) \right\} \right]}{\frac{\pi b}{\lambda} \cos \xi \left[\sin (i_I - \xi) - \sin (i_2 - \xi) \right]} \right\} + (-1)^k \sin \xi \sin (i_I - \xi) - \sin (i_2 - \xi) \quad x$$

$$\left\{ \frac{\sin \left[\frac{\pi b}{\lambda} \sin \xi \left\{ \cos (i_I - \xi) - \cos (i_2 - \xi) \right\} \right]}{\frac{\pi b}{\lambda} \sin \xi \left[\cos (i_I - \xi) - \cos (i_2 - \xi) \right]} \right\}^2$$

avec : $b (\sin i_I - \sin i_2) = k \lambda$

Remarque : En cas de rotation du réseau de 180° autour d'un axe perpendiculaire à son plan ("retournement du réseau"), l'angle qui joue le rôle de ξ est un angle $\xi'' = \frac{\pi}{2} - \xi$. Pour cette position, l'intensité de l'onde diffractée est donnée par :

$$(14b) \quad Y' = \frac{A^2}{4} \left[\sin \xi \left[\sin (i_2 + \xi) - \sin (i_I + \xi) \right] \quad x \right.$$

$$\left\{ \frac{\sin \left[\frac{\pi b}{\lambda} \sin \xi \left\{ \cos (i_2 + \xi) - \cos (i_I + \xi) \right\} \right]}{\frac{\pi b}{\lambda} \sin \xi \left[\cos (i_2 + \xi) - \cos (i_I + \xi) \right]} \right\} + (-1)^k \cos \xi \left[\cos (i_I + \xi) - \cos (i_2 + \xi) \right] \quad x$$

$$\left\{ \frac{\sin \left[\frac{\pi b}{\lambda} \cos \xi \left\{ \sin (i_2 + \xi) - \sin (i_I + \xi) \right\} \right]}{\frac{\pi b}{\lambda} \cos \xi \left[\sin (i_2 + \xi) - \sin (i_I + \xi) \right]} \right\}^2$$

avec : $b (\sin i_I - \sin i_2) = k \lambda$

Il convient de noter que ces relations ne donnent une répartition correcte de l'énergie que si les deux séries de facettes sont éclairées et vues, c'est à dire pour un domaine d'incidence bien déterminé : $i_I < \xi + \pi$ dans la position "normale" et $i_I < \frac{\pi}{2} - \xi + \pi$ dans la position "retournée". Dans les autres cas, il faut utiliser les relations établies pour un réseau à un seul système de facettes diffractantes, en prenant garde de donner à ξ la valeur correspondant à la position. Dans la position "retournée" le réseau fonctionne pratiquement toujours avec les deux séries de facettes éclairées.

b) Le plan d'incidence est perpendiculaire au plan de section principale :

Les ondes en présence, pour chaque série de facettes, sont données par :

$$Y_{I\perp} = \frac{A}{2} \cos \xi \left[\cos \xi (\cos i_2 - \cos i_I) - \frac{k \lambda}{b} \sin \xi \right] \quad x$$

$$\frac{\sin \left[\frac{\pi b}{\lambda} \cos \xi \left\{ \frac{k \lambda}{b} \cos \xi + \sin \xi (\cos i_2 - \cos i_I) \right\} \right]}{\frac{\pi b}{\lambda} \cos \xi \left\{ \frac{k \lambda}{b} \cos \xi + \sin \xi (\cos i_2 - \cos i_I) \right\}}$$

$$\begin{aligned}
& \times \exp \left[j \frac{\pi b}{\lambda} \cos \xi \left\{ \frac{k\lambda}{b} \cos \xi + \sin \xi (\cos i_2 - \cos i_I) \right\} \right] \\
Y_{2\perp} = & \frac{A}{2} \sin \xi \left[\sin \xi (\cos i_2 - \cos i_I) + \frac{k\lambda}{b} \cos \xi \right] \times \\
& \left[\frac{\sin \left[\frac{\pi b}{\lambda} \sin \xi \left\{ \frac{k\lambda}{b} \sin \xi - \cos \xi (\cos i_2 - \cos i_I) \right\} \right]}{\frac{\pi b}{\lambda} \sin \xi \left[\frac{k\lambda}{b} \sin \xi - \cos \xi (\cos i_2 - \cos i_I) \right]} \right] \\
& \times \exp \left[-j \frac{\pi b}{\lambda} \sin \xi \left\{ \frac{k\lambda}{b} \sin \xi - \cos \xi (\cos i_2 - \cos i_I) \right\} \right]
\end{aligned}$$

On remarque que la différence de phase entre $Y_{I\perp}$ et $Y_{2\perp}$:

$$\frac{\pi b}{\lambda} \left[\frac{\cos \xi \left[\frac{k\lambda}{b} \cos \xi + \sin \xi (\cos i_2 - \cos i_I) \right]}{\sin \xi \left[\frac{k\lambda}{b} \sin \xi - \cos \xi (\cos i_2 - \cos i_I) \right]} \right] = k\pi$$

L'intensité de l'onde diffractée par l'ensemble des deux facettes dans la direction i_2 dans l'ordre k aura alors pour expression :

$$\begin{aligned}
(15a) \quad Y_{\perp} = & \frac{A^2}{4} \left[\cos \xi \left[\cos \xi (\cos i_2 - \cos i_I) - \frac{k\lambda}{b} \sin \xi \right] \times \right. \\
& \left\{ \frac{\sin \left[\frac{\pi b}{\lambda} \cos \xi \left\{ \frac{k\lambda}{b} \cos \xi + \sin \xi (\cos i_2 - \cos i_I) \right\} \right]}{\frac{\pi b}{\lambda} \cos \xi \left[\frac{k\lambda}{b} \cos \xi + \sin \xi (\cos i_2 - \cos i_I) \right]} \right\} \\
& + (-I)^k \sin \xi \left[\sin \xi (\cos i_2 - \cos i_I) + \frac{k\lambda}{b} \cos \xi \right] \times \\
& \left. \left\{ \frac{\sin \left[\frac{\pi b}{\lambda} \sin \xi \left\{ \frac{k\lambda}{b} \sin \xi - \cos \xi (\cos i_2 - \cos i_I) \right\} \right]}{\frac{\pi b}{\lambda} \sin \xi \left[\frac{k\lambda}{b} \sin \xi - \cos \xi (\cos i_2 - \cos i_I) \right]} \right\}^2 \right]
\end{aligned}$$

avec :

$$\begin{aligned}
b \cos \alpha_2 &= k\lambda \\
\cos \beta_2 + \sin i_I &= 0
\end{aligned}$$

On peut là aussi définir une position "retournée" du réseau et l'intensité de l'onde diffractée dans ces conditions sera donnée par la relation :

$$\begin{aligned}
(15b) \quad Y_{\perp} = & \frac{A^2}{4} \left[\sin \xi \left[\sin \xi (\cos i_2 - \cos i_I) - \frac{k\lambda}{b} \cos \xi \right] \times \right. \\
& \left\{ \frac{\sin \left[\frac{\pi b}{\lambda} \sin \xi \left\{ \frac{k\lambda}{b} \sin \xi + \cos \xi (\cos i_2 - \cos i_I) \right\} \right]}{\frac{\pi b}{\lambda} \sin \xi \left[\frac{k\lambda}{b} \sin \xi + \cos \xi (\cos i_2 - \cos i_I) \right]} \right\} \\
& + (-I)^k \cos \xi \left[\cos \xi (\cos i_2 - \cos i_I) + \frac{k\lambda}{b} \sin \xi \right] \times
\end{aligned}$$

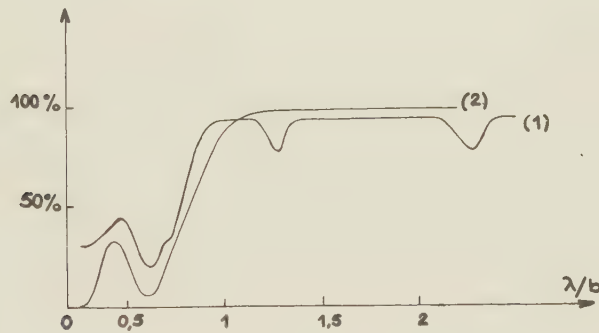
$$\left\{ \frac{\sin \left[\frac{\pi b}{\lambda} \cos \xi \left\{ \frac{k \lambda}{b} \cos \xi - \sin \xi (\cos i_2 - \cos i_I) \right\} \right]}{\frac{\pi b}{\lambda} \cos \xi \left[\frac{k \lambda}{b} \cos \xi - \sin \xi (\cos i_2 - \cos i_I) \right]} \right\}^2$$

avec :

$$b \cos \alpha_2 = k \lambda$$

$$\cos \beta_2 + \sin i_I = 0$$

Remarque : Lorsque le plan d'incidence est perpendiculaire au plan de section principale, les deux séries de facettes sont toujours éclairées et vues. Ce sont donc uniquement les relations ci-dessus qui devront être employées. Par ailleurs, pour l'ordre $k = 0$ on constate que $Y_{\perp} = Y'_{\perp}$, quelque soit i_I : le retournement est sans effet. C'est ce que l'on constate aussi expérimentalement. La figure 7 représente les variations de $Y_{\perp}$ ou $Y'_{\perp}$ en fonction de λ/b quand $k = 0$, avec $i_I = \frac{\pi}{4} + \pi$, $\xi = 30^\circ$. La courbe expérimentale est également donnée [70]. On peut constater que l'accord est très bon.



- Fig.7- Ordre zéro, traits horizontaux
expérience (1)
théorie (2)

7) INTRODUCTION DE LA DIFFRACTION SECONDAIRE -

Il nous faut encore compléter l'étude faite jusqu'à maintenant. En effet, chaque facette diffractante envoie des ondes dans toutes les directions. En particulier, chaque facette diffracte de l'énergie vers la facette de l'autre système qui la regarde, avec une amplitude et une phase que l'on peut calculer. Une partie de cette énergie "secondaire" sera à son tour diffractée dans la direction d'observation. Il existera également des diffractions "tertiaires", "quaternaires" etc... Dans une première approximation, nous ne tiendrons pas compte de ces phénomènes d'ordre supérieur et de même nous admettrons que la diffraction n'introduit pas de déphasage entre les composantes du champ électrique.

a) Le plan d'incidence est perpendiculaire au plan de section principale :

Pour cette position, il est évident que le plan d'incidence relatif au réseau, et celui

relatif à une facette sont différents. Aussi, dès la première diffraction secondaire, l'essentiel de l'énergie se trouve canalisé vers la facette opposée en sortant du plan d'incidence correspondant au réseau et il en est ainsi à chaque diffraction d'ordre supérieur ; finalement, tout se passe comme s'il y avait "guidage" parallèlement aux traits du réseau. L'examen des relations décrivant le phénomène conduit d'ailleurs à ce résultat. En effet, nous avons vu qu'une facette ne peut diffracter de la lumière susceptible d'interférer que dans les directions définies par :

$$\begin{cases} b \cos \alpha_2 = k \lambda \\ \cos \beta_2 + \sin i_I = 0 \end{cases}$$

Si l'on admet que cette facette "conduit" vers celle qui lui fait face une certaine quantité d'énergie, cette dernière ayant une incidence secondaire $(i'_I, \alpha'_I, \beta'_I)$ nous savons qu'il y aura pour ces facettes possibilité d'envoyer de l'énergie seulement dans les directions $(i'_2, \alpha'_2, \beta'_2)$ telles que :

$$\begin{cases} b (\cos \alpha'_2 - \cos \alpha'_I) = k \lambda \\ \cos \beta'_2 - \cos \beta'_I = 0 \end{cases}$$

Dire que la diffraction secondaire participe à la répartition finale de l'énergie, c'est dire qu'il y aura des directions communes aux deux figures de diffraction ainsi définies ; ces directions communes seront telles que : $i'_2 = i_2$; $\alpha'_2 = \alpha_2$; $\beta'_2 = \beta_2$. Donc :

$$\begin{cases} b (\cos \alpha_2 - \cos \alpha'_I) = k \lambda \\ \cos \beta_2 - \cos \beta'_I = 0 \end{cases}$$

Comme par ailleurs nous avons :

$$\begin{cases} b \cos \alpha_2 = k \lambda \\ \cos \beta_2 + \sin i_I = 0 \end{cases}$$

Il vient :

$$\begin{cases} \cos \alpha'_I = 0 \\ \cos \beta'_I = \sin i_I \end{cases}$$

et par conséquent :

$$\begin{cases} \alpha'_I = \frac{\pi}{2} \\ \beta'_I = \pi - \beta_I \end{cases}$$

Seuls les rayons ne sortant pas du plan d'incidence seraient donc susceptibles de donner une diffraction secondaire intéressante ; mais ces rayons ne peuvent rencontrer la deuxième facette du sillon. Les relations 15a et 15b restent donc parfaitement valables.

b) Le plan d'incidence est parallèle au plan de section principale :

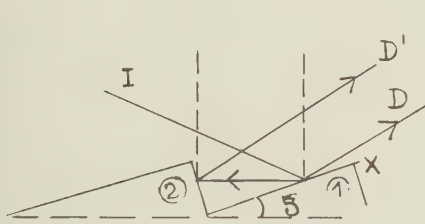
Pour cette utilisation il y a lieu de distinguer plusieurs possibilités :

1) Une seule série de facettes est éclairée et vue par le détecteur :

Dans ces conditions, l'onde diffractée par la facette éclairée vers la facette qui ne l'est pas sera perdue puisque cette dernière reste cachée à l'observateur. Il faut alors utiliser les relations établies pour un réseau échelonné simple, à une seule série de facettes. Ces circonstances se rencontrent par exemple pour un montage Littrow, lorsque l'angle d'attaque du réseau devient supérieur à l'angle de "blaze".

2) Une série de facettes est éclairée ; les deux sont vues :

(Des considérations élémentaires de symétrie nous feront passer s'il le faut, de ce cas, au cas où les deux séries de facettes sont éclairées et une seule vue). La facette ① diffracte dans la direction i_2 d'observation une onde caractérisée par :



$$Y_I = \frac{A}{2} \cos \xi \left[\cos (i_2 - \xi) - \cos (i_1 - \xi) \right] \\ \left[\frac{\sin \left[\frac{\pi b}{\lambda} \cos \xi \left\{ \sin (\xi - i_1) - \sin (\xi - i_2) \right\} \right]}{\frac{\pi b}{\lambda} \cos \xi \left[\sin (\xi - i_1) - \sin (\xi - i_2) \right]} \right] \\ \times \exp \left\{ j \frac{\pi b}{\lambda} \cos \xi \left[\sin (\xi - i_1) - \sin (\xi - i_2) \right] \right\}$$

En particulier pour $i_2 = \pi/2$ on obtient ce que la facette ② reçoit indirectement :

$$Y_I \left(i_2 = \frac{\pi}{2} \right) = \frac{A}{2} \cos \xi \left[\sin \xi - \cos (i_1 - \xi) \right] \times$$

$$\left[\frac{\sin \left[\frac{\pi b}{\lambda} \cos \xi \left\{ \sin (\xi - i_1) + \cos \xi \right\} \right]}{\frac{\pi b}{\lambda} \cos \xi \left\{ \sin (\xi - i_1) + \cos \xi \right\}} \right] \times \\ \exp \left\{ j \frac{\pi b}{\lambda} \cos \xi \left[\sin (\xi - i_1) + \cos \xi \right] \right\}$$

La facette ② reçoit cette onde sous l'incidence $i_1 = \pi/2$ et la diffracte dans la direction d'observation avec les caractéristiques :

$$Y_2 = Y_I \times \frac{\sin \xi}{2} \left[- \sin (i_2 - \xi) + \cos \xi \right] \times \\ \left(i_1 = \frac{\pi}{2} \right) \quad \left(i_2 = \frac{\pi}{2} \right)$$

$$\left[\frac{\sin \left[\frac{\pi b}{\lambda} \sin \xi \left\{ \sin \xi - \cos (\xi - i_2) \right\} \right]}{\frac{\pi b}{\lambda} \sin \xi \left[\sin \xi - \cos (\xi - i_2) \right]} \right] \times \\ \exp \left\{ j \frac{\pi b}{\lambda} \left[\sin \xi - \sin \xi + \cos (\xi - i_2) \right] \right\}$$

Cette onde a subi une diffraction métallique de plus que l'onde Y_I ; il convient par conséquent d'introduire un déphasage supplémentaire que nous prendrons ici égal à π . Nous justifierons ultérieurement cette façon de procéder. Nous devons donc composer l'onde Y_I avec l'onde :

$$Y_2' = - \frac{A}{4} \cos \xi \cdot \sin \xi \cdot \left[\sin \xi - \cos (i_I - \xi) \right] \cdot \left[- \sin (i_2 - \xi) + \cos \xi \right]$$

$$\left[\frac{\sin \left[\frac{\pi b}{\lambda} \cos \xi \left\{ \sin (\xi - i_I) + \cos \xi \right\} \right]}{\frac{\pi b}{\lambda} \cos \xi \left[\sin (\xi - i_I) + \cos \xi \right]} \right] \cdot \left[\frac{\sin \left[\frac{\pi b}{\lambda} \sin \xi \left\{ \sin \xi - \cos (\xi - i_2) \right\} \right]}{\frac{\pi b}{\lambda} \sin \xi \left[\sin \xi - \cos (\xi - i_2) \right]} \right] \cdot \exp \left\{ - j \frac{\pi b}{\lambda} \sin \xi \left[- \sin \xi + \cos (\xi - i_2) \right] + j \frac{\pi b}{\lambda} \cos \xi \left[\sin (\xi - i_I) + \cos \xi \right] \right\}$$

L'intensité de l'onde diffractée dans la direction i_2 , pour la radiation λ et l'ordre k sera finalement donnée par :

$$(16) \quad I_I = \left| Y_I^2 \right| + \left| Y_2'^2 \right| + 2 \left| Y_I \right| \left| Y_2' \right| \cos \left[\frac{\pi b}{\lambda} \left[- \sin \xi \cos (\xi - i_2) + \cos \xi \sin (\xi - i_I) \right] \right]$$

Ces circonstances se rencontrent par exemple dans un montage Ebert-Fastie, ou avec un réseau utilisé comme filtre, avec un angle d'attaque supérieur à l'angle de "blaze".

3) Les deux facettes sont éclairées et vues :

alors la facette ② diffracte également une onde vers la facette ① qui elle-même redistribue cette énergie dans les différentes directions. Il nous faut alors composer les ondes Y_I , Y_2 , Y_2' et l'onde Y_I donnée par :

$$Y_I' = - \frac{A}{4} \sin \xi \cos \xi \left[\sin (i_I - \xi) + \cos \xi \right] \cdot \left[\cos (i_2 - \xi) + \sin \xi \right]$$

$$\times \left[\frac{\sin \left[\frac{\pi b}{\lambda} \sin \xi \left\{ \cos (\xi - i_I) + \sin \xi \right\} \right]}{\frac{\pi b}{\lambda} \sin \xi \left[\cos (\xi - i_I) + \sin \xi \right]} \right] \times \left[\frac{\sin \left[\frac{\pi b}{\lambda} \cos \xi \left\{ \cos \xi - \sin (\xi - i_2) \right\} \right]}{\frac{\pi b}{\lambda} \cos \xi \left[\cos \xi - \sin (\xi - i_2) \right]} \right]$$

Ces circonstances sont en particulier réalisées pour un montage Littrow avec un angle d'attaque inférieur à l'angle de "blaze". Pour un montage Littrow, nous avons :

$$i_1 = i_2 + \pi$$

$$- 2 b \sin i_2 = k \lambda$$

En posant $i_2 = \theta$, les relations précédentes deviennent :

$$\begin{aligned} Y_I &= \frac{A}{2} \cos \xi \left[2 \cos (\theta - \xi) \right] \left[\frac{\sin \left[\frac{2\pi b}{\lambda} \cos \xi \sin (\xi - \theta) \right]}{\frac{2\pi b}{\lambda} \cos \xi \sin (\xi - \theta)} \right] \times \\ &\quad \exp \left[-j \frac{2\pi b}{\lambda} \cos \xi \sin (\xi - \theta) \right] \\ Y_2 &= -\frac{A}{2} \sin \xi \left[2 \sin (\theta - \xi) \right] \left[\frac{\sin \left[\frac{2\pi b}{\lambda} \sin \xi \cos (\xi - \theta) \right]}{\frac{2\pi b}{\lambda} \sin \xi \cos (\xi - \theta)} \right] \times \\ &\quad \exp \left[-j \frac{2\pi b}{\lambda} \sin \xi \cos (\xi - \theta) \right] \\ Y'_I = Y'_2 &= -\frac{A}{4} \sin \xi \cos \xi \left[\cos \xi - \sin (\theta - \xi) \right] \times \\ &\quad \left[\cos (\theta - \xi) + \sin \xi \right] \left[\frac{\sin \left[\frac{\pi b}{\lambda} \sin \xi \left\{ \sin \xi - \cos (\xi - \theta) \right\} \right]}{\frac{\pi b}{\lambda} \sin \xi \left[\sin \xi - \cos (\xi - \theta) \right]} \right] \\ &\quad \left[\frac{\sin \left[\frac{\pi b}{\lambda} \cos \xi \left\{ \cos \xi - \sin (\xi - \theta) \right\} \right]}{\frac{\pi b}{\lambda} \cos \xi \left[\cos \xi - \sin (\xi - \theta) \right]} \right] \exp \left\{ j \frac{\pi b}{\lambda} \left[1 - \sin (2\xi - \theta) \right] \right\} \end{aligned}$$

De là nous tirons :

$$\begin{aligned} Y'_I + Y'_2 &= -\frac{A}{2} \sin \xi \cos \xi \left[\cos \xi - \sin (\theta - \xi) \right] \left[\sin \xi + (\cos (\theta - \xi)) \right] \\ &\quad \left[\frac{\sin \left[\frac{\pi b}{\lambda} \cos \xi \left\{ \cos \xi - \sin (\xi - \theta) \right\} \right]}{\frac{\pi b}{\lambda} \cos \xi \left[\cos \xi - \sin (\xi - \theta) \right]} \right] \times \\ &\quad \left[\frac{\sin \left[\frac{\pi b}{\lambda} \sin \xi \left\{ \sin \xi - \cos (\xi - \theta) \right\} \right]}{\frac{\pi b}{\lambda} \sin \xi \left[\sin \xi - \cos (\xi - \theta) \right]} \right] \exp \left\{ -j \frac{\pi b}{\lambda} \left[1 - \sin (2\xi - \theta) \right] \right\} \\ Y_I + Y_2 &= A \left[\cos \xi \cos (\theta - \xi) \left[\frac{\sin \left[\frac{2\pi b}{\lambda} \cos \xi \sin (\xi - \theta) \right]}{\frac{2\pi b}{\lambda} \cos \xi \sin (\xi - \theta)} \right] + \right. \\ &\quad \left. (-1)^k \sin \xi \sin (\xi - \theta) \left[\frac{\sin \left[\frac{2\pi b}{\lambda} \sin \xi \cos (\xi - \theta) \right]}{\frac{2\pi b}{\lambda} \sin \xi \cos (\xi - \theta)} \right] \right] \\ &\quad \times \exp \left[-j \frac{2\pi b}{\lambda} \cos \xi \sin (\xi - \theta) \right] \end{aligned}$$

L'intensité diffractée dans une direction donnée sera finalement :

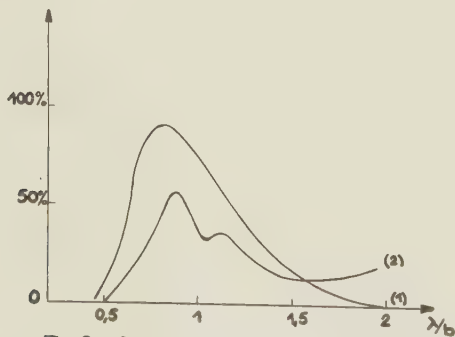
$$Y_{//} = \left[\text{Amp} (Y_I + Y_2) \right]^2 + \left[\text{Amp} (Y_I' + Y_2') \right]^2 + 2 \left[\text{Amp} (Y_I + Y_2) \times \right. \\ (17a) \quad \left. \text{Amp} (Y_I' + Y_2') \right] \times \left[\cos \left\{ \frac{\pi b}{\lambda} (1 - \sin \theta) \right\} \right]$$

Si on "retourne" le réseau de façon que ξ soit remplacé par $\frac{\pi}{2} - \xi$, on obtient une intensité :

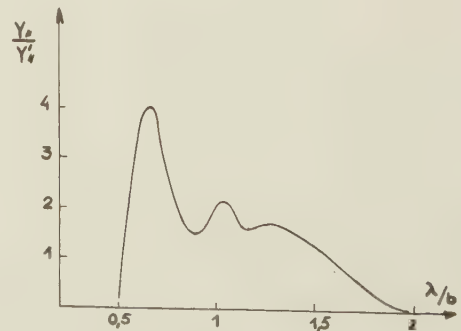
$$Y_{//}' = A^2 \left[\sin \xi \sin (\theta + \xi) \left[\frac{\sin \left[\frac{2\pi b}{\lambda} \sin \xi \cos (\theta + \xi) \right]}{\frac{2\pi b}{\lambda} \sin \xi \cos (\theta + \xi)} \right] + \right. \\ (17b) \quad \left. (-1)^k \cos \xi \cos (\theta + \xi) \left[\frac{\sin \left[\frac{2\pi b}{\lambda} \cos \xi \sin (\theta + \xi) \right]}{\frac{2\pi b}{\lambda} \cos \xi \sin (\theta + \xi)} \right] \right]^2 \\ + \left[-\frac{A}{2} \sin \xi \cos \xi \left[\cos (\xi + \theta) + \sin \xi \right] \left[\cos \xi - \sin (\theta + \xi) \right] \right. \\ \left. \sin (\theta + \xi) \right] \cdot \left[\frac{\sin \left[\frac{\pi b}{\lambda} \sin \xi \left\{ \sin \xi - \cos (\theta + \xi) \right\} \right]}{\frac{\pi b}{\lambda} \sin \xi \left[\sin \xi - \cos (\theta + \xi) \right]} \right] \times \\ \left[\frac{\sin \left[\frac{\pi b}{\lambda} \cos \xi \left\{ \cos \xi - \sin (\xi + \theta) \right\} \right]}{\frac{\pi b}{\lambda} \cos \xi \left[\cos \xi - \sin (\xi + \theta) \right]} \right]^2 + 2 BB' \cos \left(\frac{\pi b}{\lambda} + k \frac{\pi}{2} \right)$$

Où B et B' représentent les deux grandes expressions entre crochets $\left[\right]$

Nous avons représenté sur la figure 8 la répartition de l'énergie en fonction de λ/b dans l'ordre $k = +1$ et pour $\xi = \pi/6$. Pour la position dite "normale", la relation 17a donne l'intensité de l'énergie jusque $\theta = \pi/6$; au delà, il faut utiliser la relation se rapportant à un réseau simple ayant une seule série de facettes. Pour la position dite "retournée", la relation 17b est valable pour $\theta \leq \pi/3$. Pratiquement on ne dépasse guère cette valeur.



- Fig.8 - Ordre 1 Littrow - Position "normale" (1)
Position "retournée" (2)



- Fig.8 bis - Influence du retournement
(ordre 1 - Littrow)

La diffraction secondaire, obtenue par double diffraction successivement sur les deux séries de facettes comme nous venons de le décrire, est en fait importante surtout dans le cas d'un montage de Littrow; et pour la position dite "retournée". C'est en effet le seul cas où l'on peut observer une double réflexion spéculaire, dans la direction du "blaze" habituel. Le réseau semble alors présenter deux "blaze" et la courbe d'énergie est beaucoup plus uniforme que dans les autres cas. Pour un montage Hebert-Fastie, ou un réseau utilisé comme filtre, la deuxième diffraction est déjà un phénomène du second ordre car la direction d'observation est éloignée de la double réflexion spéculaire. Nous allons maintenant montrer que, dans tous les cas on peut négliger les troisièmes, quatrièmes... diffractions d'une facette sur l'autre. Nous désignerons par $A_I \begin{bmatrix} i_I = \alpha \\ i_2 = \beta \end{bmatrix}$ l'onde diffractée par la facette I dans la direction quand elle est éclairée sous une incidence ; nous aurons la même définition des termes $A_2 \begin{bmatrix} i_I = \alpha' \\ i_2 = \beta' \end{bmatrix}$, caractérisant l'onde diffractée par la facette 2 dans la direction ' quand elle est éclairée sous l'incidence

. Si nous voulons tenir compte de ce que chaque facette diffracte dans la direction d'observation à partir des diffractions multiples entre facettes, nous aurons en toute rigueur à faire la somme d'ondes telles que :

$$A_I \begin{bmatrix} i_I \\ i_2 \end{bmatrix}$$

$$A_I \begin{bmatrix} i_I \\ i_2 \end{bmatrix} = \pi/2 \quad \times \quad A_2 \begin{bmatrix} i_I \\ i_2 \end{bmatrix} = \pi/2 \quad \text{plus un déphasage métallique.}$$

$$A_I \begin{bmatrix} i_I \\ i_2 \end{bmatrix} = \pi/2 \quad \times \quad A_2 \begin{bmatrix} i_I \\ i_2 \end{bmatrix} = 3\pi/2 \quad \times \quad A_I \begin{bmatrix} i_I \\ i_2 \end{bmatrix} = 3\pi/2$$

plus deux déphasages métalliques

$$A_I \begin{bmatrix} i_I \\ i_2 \end{bmatrix} = \pi/2 \quad \times \quad A_2 \begin{bmatrix} i_I \\ i_2 \end{bmatrix} = 3\pi/2 \quad \times \quad A_I \begin{bmatrix} i_I \\ i_2 \end{bmatrix} = 3\pi/2 \quad \times \quad A_2 \begin{bmatrix} i_I \\ i_2 \end{bmatrix} = \pi/2$$

plus 3 déphasages métalliques

$$A_I \begin{bmatrix} i_I \\ i_2 \end{bmatrix} = \pi/2 \quad \times \quad A_2 \begin{bmatrix} i_I \\ i_2 \end{bmatrix} = 3\pi/2 \quad \times \quad A_I \begin{bmatrix} i_I \\ i_2 \end{bmatrix} = 3\pi/2 \quad \times \quad A_2 \begin{bmatrix} i_I \\ i_2 \end{bmatrix} = \pi/2 \quad \times \quad A_I \begin{bmatrix} i_I \\ i_2 \end{bmatrix} = 3\pi/2$$

plus 4 déphasages métalliques
etc...

en ce qui concerne la participation de la facette I et :

$$A_2 \begin{bmatrix} i_I \\ i_2 \end{bmatrix}$$

$$A_2 \begin{bmatrix} i_I \\ i_2 \end{bmatrix} = 3\pi/2 \quad \times \quad A_I \begin{bmatrix} i_I \\ i_2 \end{bmatrix} = 3\pi/2$$

plus un déphasage métallique

$$A_{2 \begin{smallmatrix} i_I \\ i_2 \end{smallmatrix}} = 3\pi/2 \quad \times \quad A_{I \begin{smallmatrix} i_I \\ i_2 \end{smallmatrix}} = 3\pi/2 \quad \times \quad A_{2 \begin{smallmatrix} i_I \\ i_2 \end{smallmatrix}} = \pi/2 \quad \times \quad A_{I \begin{smallmatrix} i_I \\ i_2 \end{smallmatrix}} = 3\pi/2$$

plus 3 déphasages métalliques

$$A_{2 \begin{smallmatrix} i_I \\ i_2 \end{smallmatrix}} = 3\pi/2 \quad \times \quad A_{I \begin{smallmatrix} i_I \\ i_2 \end{smallmatrix}} = 3\pi/2 \quad \times \quad A_{2 \begin{smallmatrix} i_I \\ i_2 \end{smallmatrix}} = \pi/2 \quad \times \quad A_{I \begin{smallmatrix} i_I \\ i_2 \end{smallmatrix}} = 3\pi/2 \quad \times \quad A_{2 \begin{smallmatrix} i_I \\ i_2 \end{smallmatrix}} = \pi/2$$

plus quatre déphasages métalliques

etc...

en ce qui concerne la participation de la facette 2.

Nous pouvons grouper tous ces termes pour obtenir l'onde recueillie dans la direction i_2 , soit :

$$Y = A_{I \begin{smallmatrix} i_I \\ i_2 \end{smallmatrix}} + A_{2 \begin{smallmatrix} i_I \\ i_2 \end{smallmatrix}} + \left[A_{I \begin{smallmatrix} i_I \\ i_2 \end{smallmatrix}} = \pi/2, A_{I \begin{smallmatrix} i_I \\ i_2 \end{smallmatrix}} = \pi/2, A_{2 \begin{smallmatrix} i_I \\ i_2 \end{smallmatrix}} = 3\pi/2, A_{I \begin{smallmatrix} i_I \\ i_2 \end{smallmatrix}} = 3\pi/2 \right. \\ \left. A_{I \begin{smallmatrix} i_I \\ i_2 \end{smallmatrix}} = \pi/2, A_{I \begin{smallmatrix} i_I \\ i_2 \end{smallmatrix}} = 3\pi/2, A_{2 \begin{smallmatrix} i_I \\ i_2 \end{smallmatrix}} = \pi/2, A_{2 \begin{smallmatrix} i_I \\ i_2 \end{smallmatrix}} = 3\pi/2, A_{2 \begin{smallmatrix} i_I \\ i_2 \end{smallmatrix}} = 3\pi/2, A_{I \begin{smallmatrix} i_I \\ i_2 \end{smallmatrix}} = 3\pi/2 \right] \\ \times \sum_{r=0}^{\infty} (A_{I \begin{smallmatrix} i_I \\ i_2 \end{smallmatrix}} = 3\pi/2, A_{2 \begin{smallmatrix} i_I \\ i_2 \end{smallmatrix}} = \pi/2)^r$$

Les trois premiers termes sont ceux dont nous avons tenu compte dans les paragraphes précédents.

Calculons tout d'abord la valeur de la série :

$$S = \sum_{r=0}^{\infty} (A_{I \begin{smallmatrix} i_I \\ i_2 \end{smallmatrix}} = 3\pi/2, A_{2 \begin{smallmatrix} i_I \\ i_2 \end{smallmatrix}} = \pi/2)^r$$

Appelons ϕ le déphasage introduit par un contact supplémentaire de l'onde avec le métal. Nous avons alors :

$$A_{I \begin{smallmatrix} i_I \\ i_2 \end{smallmatrix}} = 3\pi/2, A_{2 \begin{smallmatrix} i_I \\ i_2 \end{smallmatrix}} = \pi/2 = -A \cos \xi \sin \xi \frac{\left[\sin \frac{2\pi b}{\lambda} \cos^2 \xi \right]}{\frac{2\pi b}{\lambda} \cos^2 \xi} \exp \left\{ j \left[\frac{2\pi b}{\lambda} \cos^2 \xi + \phi \right] \right\}$$

$$A_{2 \begin{smallmatrix} i_I \\ i_2 \end{smallmatrix}} = \pi/2, A_{I \begin{smallmatrix} i_I \\ i_2 \end{smallmatrix}} = 3\pi/2 = -A \sin \xi \cos \xi \frac{\left[\sin \frac{2\pi b}{\lambda} \sin^2 \xi \right]}{\frac{2\pi b}{\lambda} \sin^2 \xi} \exp \left\{ j \left[\frac{2\pi b}{\lambda} \sin^2 \xi + \phi \right] \right\}$$

Posons : $K = \text{Amplitude de } (A_{I \begin{smallmatrix} i_I \\ i_2 \end{smallmatrix}} = \pi/2, A_{2 \begin{smallmatrix} i_I \\ i_2 \end{smallmatrix}} = \pi/2)$

La valeur la plus grande de K (et jamais atteinte) est 0,1 pour $\xi = \pi/4$ et $b/\lambda = 0$. On a donc :

$$S = \frac{I}{I - K \cdot \exp \left\{ j \left[\frac{2\pi b}{\lambda} + 2\varphi \right] \right\}} = \frac{I}{I - K \left[\cos \left(\frac{2\pi b}{\lambda} + 2\varphi \right) + j \sin \left(\frac{2\pi b}{\lambda} + 2\varphi \right) \right]}$$

$$= \frac{I - K \cdot \cos \left(\frac{2\pi b}{\lambda} + 2\varphi \right) + j \cdot K \cdot \sin \left(\frac{2\pi b}{\lambda} + 2\varphi \right)}{\left[I - K \cdot \cos \left(\frac{2\pi b}{\lambda} + 2\varphi \right) \right]^2 + K^2 \sin^2 \left(\frac{2\pi b}{\lambda} + 2\varphi \right)}$$

Nous prendrons ici $\varphi = \pi$; ce qui donne :

$$S = \frac{I - K \cdot \cos \left(\frac{2\pi b}{\lambda} + j \cdot K \cdot \sin \left(\frac{2\pi b}{\lambda} \right) \right)}{\left[I - K \cdot \cos \frac{2\pi b}{\lambda} \right]^2 + K^2 \sin^2 \left(\frac{2\pi b}{\lambda} \right)}$$

Soit : Amplitude de $S = \frac{I}{\sqrt{I^2 + K^2 - 2 K \cdot \cos \frac{2\pi b}{\lambda}}}$

Comme K est une quantité petite, nous pouvons prendre un développement limité et nous obtenons :

$$\text{Amp. } S = I + K \cdot \cos \frac{2\pi b}{\lambda}$$

Cette valeur fluctue très peu autour de I .

La Phase Φ de S sera telle que :

$$\text{tg } \Phi = \frac{K \cdot \sin \frac{2\pi b}{\lambda}}{I - K \cdot \cos \frac{2\pi b}{\lambda}}$$

Sur cette expression nous pouvons voir que Φ est compris entre $-\xi$ et $+\xi$; la valeur la plus grande possible pour ξ est trois degrés. En définitive, avec une approximation de l'ordre de 1 % sur les intensités, nous pourrions prendre $S = I$. Il nous faut maintenant évaluer le quatrième et le cinquième termes figurant dans l'expression de Y . Nous nous placerons ici dans le cas du montage Lit-trow; puisqu'aussi bien c'est le seul où les diffractions secondaires peuvent être appréciables.

Posons :

$$F_{I_{12}} = A_{I_{I_1}} \cdot A_{I_{i_1}} = 3\pi/2 \quad A_{I_{i_1}} = \pi/2$$

$$i_2 = \pi/2 \quad i_2 = 3\pi/2$$

$$F_{2I} = A_{2_{i_1}} \cdot A_{2_{i_2}} = \pi/2 \quad A_{I_{i_1}} = 3\pi/2$$

$$i_2 = 3\pi/2 \quad i_2 = \pi/2$$

En utilisant les expressions de A_I et A_2 précédemment établies et en posant $\theta = i_2$ on obtient :

$$F_{I_{12}} = A \cdot \left(\frac{I}{2} \right)^3 \cdot 2 \sin^3 \xi \cos \xi \left[\sin \xi + \cos (\theta - \xi) \right]^2 \cdot \frac{\sin \left(\frac{2\pi b}{\lambda} \sin^2 \xi \right)}{\frac{2\pi b}{\lambda} \sin^2 \xi}$$

$$F_{2_{2I}} = A. \left(\frac{1}{2}\right)^3 \cdot 2 \cdot \sin^3 \xi \cdot \cos \xi \left[\cos \xi - \sin(\xi - \theta) \right]^2 \cdot \frac{\sin \left(\frac{2\pi b}{\lambda} \cos^2 \xi \right)}{\frac{2\pi b}{\lambda} \cos^2 \xi} \times$$

$$\left[\frac{\sin \left[\frac{\pi b}{\lambda} \cos \xi \left\{ \cos \xi - \sin(\xi - \theta) \right\} \right]}{\frac{\pi b}{\lambda} \cos \xi \left[\cos \xi - \sin(\xi - \theta) \right]} \right]^2 \exp \left[j \left\{ \frac{2\pi b}{\lambda} - \frac{2\pi b}{\lambda} \cos \xi \sin(\xi - \theta) \right\} \right]$$

$$\left[\frac{\sin \left[\frac{\pi b}{\lambda} \sin \xi \left\{ \sin \xi - \cos(\xi - \theta) \right\} \right]}{\frac{\pi b}{\lambda} \sin \xi \left[\sin \xi - \cos(\xi - \theta) \right]} \right]^2 \times \exp \left[j \left\{ \frac{2\pi b}{\lambda} - \frac{2\pi b}{\lambda} \sin \xi \cdot \cos(\xi - \theta) \right\} \right]$$

On voit immédiatement que les quantités $F_{I_{12}}$ et $F_{2_{2I}}$ sont d'ordre supérieur aux termes dont nous avons tenu compte précédemment ; ils ont donc de grandes chances d'être négligeables devant ces derniers. A titre d'exemple, nous voyons que pour $\xi = \pi/6$, nous aurons :

$$\sin^3 \xi \cdot \cos \xi \cdot \left[\cos \xi - \sin(\xi - \theta) \right]^2 \sim 0,04$$

Cette quantité doit être divisée par 2^3 et multipliée par des expressions qui restent toujours inférieures à l'unité. Par conséquent :

$$F_{2_{2I}} \sim 0,005 \quad \text{soit} \quad (F_{2_{2I}})^2 \sim 25 \cdot 10^{-6}$$

$$F_{I_{12}} \sim 0,02 \quad \text{soit} \quad (F_{I_{12}})^2 \sim 4 \cdot 10^{-4}$$

En conclusion, nous pouvons dire qu'il n'y a pas lieu de faire intervenir les ondes provenant des diffractions au delà de la seconde.

9) DEPHASAGE D'UNE ONDE PAR CONTACT METALLIQUE -

L'introduction de la diffraction secondaire d'une facette sur l'autre nous a amenés à additionner des ondes ayant rencontré le métal du réseau un nombre différent de fois. Nous avons alors supposé que la réflexion métallique, et par suite la diffraction métallique, introduisait un déphasage "physique" à ajouter au déphasage géométrique et nous avons pris ce déphasage égal à π en première approximation. Nous avons noté toutefois que ce déphasage différerait de π en toute rigueur, dépendait de l'angle d'incidence et de la direction du vecteur champ électrique (assimilé au vecteur lumineux dans la théorie scalaire). Appelons alors $E_{//}$ et $E_{\perp}$ les composantes du champ électrique, respectivement parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence.

Les formules de Fresnel s'écrivent :

$$E_{\perp} = \frac{E_{\perp} \text{réfléchi}}{E_{\perp} \text{incident}} = - \frac{\sin(i - r)}{\sin(i + r)}$$

$$E_{//} = \frac{E_{//} \text{réfléchi}}{E_{//} \text{incident}} = - \frac{\text{tg}(i - r)}{\text{tg}(i + r)}$$

avec $\sin i = n \cdot \sin r$

$$n = \sqrt{\frac{\gamma T}{4\pi\epsilon_0}} \cdot (1 - j)$$

où γ est la conductibilité électrique du métal, T la période de la vibration lumineuse supposée monochromatique et $\epsilon_0 = \frac{1}{4\pi \cdot 9 \cdot 10^9}$. Nous allons chercher à éliminer r des formules de Fresnel.

$$\sin r = \frac{\sin i}{n} = \sqrt{\frac{4\pi\epsilon_0}{\gamma T}} \times \frac{\sin i}{1 - j} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{4\pi\epsilon_0}{\gamma T}} (\sin i) (1 + j)$$

$$\cos r = \sqrt{1 - \sin^2 r} = \sqrt{1 - \sin^2 i \cdot \frac{4\pi\epsilon_0}{\gamma T} (1 - 1 + 2j)}$$

$$\cos r = \sqrt{1 - j \frac{8\pi\epsilon_0}{\gamma T} \sin^2 i}$$

Si nous posons : $\cos r = p - jq$

$$\begin{cases} p^2 + q^2 = \sqrt{1 + \left(\frac{2\pi\epsilon_0}{\gamma T}\right)^2 \sin^4 i} \\ \frac{q}{p} = \frac{2\pi\epsilon_0 \sin^2 i}{2\gamma T} \end{cases}$$

Réolvons ce système en p et q :

$$\begin{aligned} p^2 \left[1 + \left(\frac{\pi\epsilon_0}{\gamma T}\right)^2 \sin^4 i \right] &= \sqrt{1 + \left(\frac{2\pi\epsilon_0}{\gamma T}\right)^2 \sin^4 i} \\ p &= \frac{\left[1 + \left(\frac{2\pi\epsilon_0}{\gamma T}\right)^2 \sin^4 i \right]^{1/4}}{\left[1 + \left(\frac{\pi\epsilon_0}{\gamma T}\right)^2 \sin^4 i \right]^{1/2}} \\ q &= \frac{\pi\epsilon_0}{\gamma T} \sin^2 i \frac{\left[1 + \left(\frac{2\pi\epsilon_0}{\gamma T}\right)^2 \sin^4 i \right]^{1/4}}{\left[1 + \left(\frac{\pi\epsilon_0}{\gamma T}\right)^2 \sin^4 i \right]^{1/2}} \end{aligned}$$

Nous obtenons finalement :

$$\sin r = \frac{I}{2} \sqrt{\frac{4\pi\epsilon_0}{YT}} (I+j) \cdot \sin i$$

$$\cos r = 2\sqrt{YT} \frac{\left[(YT)^2 + 4(\pi\epsilon_0)^2 \sin^4 i \right]^{1/4}}{\left[4(YT)^2 + 4(\pi\epsilon_0)^2 \sin^4 i \right]^{1/2}} \left[I - j \frac{\pi\epsilon_0}{YT} \sin^2 i \right]$$

Les formules de Fresnel peuvent s'écrire :

$$E_{\perp} = -\frac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)} = -\frac{\sin i \cdot \cos r - \sin r \cdot \cos i}{\sin i \cdot \cos r + \sin r \cdot \cos i}$$

$$= \frac{\sin r \cdot \cos i - \cos r \cdot \sin i}{\sin r \cdot \cos i + \cos r \cdot \sin i}$$

$$E_{//} = -\frac{\operatorname{tg}(i-r)}{\operatorname{tg}(i+r)} = -\frac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)} \cdot \frac{\cos(i+r)}{\cos(i-r)}$$

$$= E_{\perp} \frac{\cos r \cdot \cos i - \sin r \cdot \sin i}{\cos r \cdot \cos i + \sin r \cdot \sin i}$$

Compte tenu des expressions obtenues pour $\sin r$ et $\cos r$:

$$E_{\perp} = \frac{\cos i \cdot \sin i \cdot (I+j) \sqrt{\frac{\pi\epsilon_0}{YT}} - 2 \sin i \cdot YT \frac{\left[(YT)^2 + 4(\pi\epsilon_0)^2 \sin^4 i \right]^{1/4}}{\left[4(YT)^2 + 4(\pi\epsilon_0)^2 \sin^4 i \right]^{1/2}} \left[I - j \frac{\pi\epsilon_0}{T} \sin^2 i \right]}{\cos i \cdot \sin i \cdot \sqrt{\frac{\pi\epsilon_0}{YT}} (I+j) + 2 \sqrt{YT} \sin i \cdot \frac{\left[(YT)^2 + 4(\pi\epsilon_0)^2 \sin^4 i \right]^{1/4}}{\left[4(YT)^2 + 4(\pi\epsilon_0)^2 \sin^4 i \right]^{1/2}} \left[I - j \frac{IT}{T} \sin^2 i \right]}$$

Remarquons que la valeur la plus élevée de $\pi\epsilon_0 \sin^2 i$ est :

$$\pi\epsilon_0 = \frac{\pi}{4\pi \cdot 9 \cdot 10^9} \simeq 3 \cdot 10^{-12}$$

Si l'onde utilisée est telle que $\lambda = 300 \mu$

$$T = \frac{\lambda}{c} = \frac{300 \cdot 10^{-6}}{3 \cdot 10^8} = 10^{-12}$$

Pour le cuivre $Y = 0,6 \cdot 10^8$ M.K.S.A.

$$YT = 0,6 \cdot 10^8 \cdot 10^{-12} = 0,6 \cdot 10^{-4}$$

Nous constatons que le terme $(\pi\epsilon_0)^2 \sin^4 i$ peut être négligé devant $(YT)^2$:

$$E_{\perp} = \frac{\cos i \cdot \sin i \cdot \sqrt{\frac{\pi\epsilon_0}{YT}} (I+j) - \sin i \cdot (I - j \frac{\pi\epsilon_0}{YT} \sin^2 i)}{\cos i \cdot \sin i \cdot \sqrt{\frac{\pi\epsilon_0}{YT}} (I+j) + \sin i \cdot (I - j \frac{\pi\epsilon_0}{YT} \sin^2 i)}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\cos i \cdot \sqrt{\frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T}} - I + j \left(\cos i \cdot \sqrt{\frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T}} + \frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T} \sin^2 i \right)}{\cos i \cdot \sqrt{\frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T}} + I + j \left(\cos i \cdot \sqrt{\frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T}} - \frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T} \sin^2 i \right)} \\
&= \frac{\left[2 \cos^2 i \cdot \frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T} - \left(\frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T} \right)^2 \sin^4 i - I \right] + j \cos i \cdot \sqrt{\frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T}} \left[2 + \sin^2 i \frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T} \right]}{(\cos i \cdot \sqrt{\frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T}} + I)^2 + (\cos i \cdot \sqrt{\frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T}} - \frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T} \sin^2 i)^2}
\end{aligned}$$

Comme $\frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T} \sim 5 \cdot 10^{-7}$, on peut écrire

$$E_{\perp} \sim -I + 2j \cos i \cdot \sqrt{\frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T}} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Amp } E_{\perp} \sim I \\ \text{Soit : } \begin{cases} \text{tg } \psi_{E_{\perp}} = -2 \cos i \\ x \sqrt{\frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T}} \leq -10^{-6} \end{cases} \end{array} \right.$$

Le déphasage introduit par une réflexion métallique supplémentaire, en ce qui concerne la polarisation perpendiculaire au plan d'incidence, n'est pas très différent de π (à 10^{-6} près). Calculons de la même manière :

$$\begin{aligned}
E_{//} &= E_{\perp} \frac{\cos i \cdot (I - j \frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T} \sin^2 i) - \sin^2 i \cdot \sqrt{\frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T}} (I + j)}{\cos i \cdot (I - j \frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T} \sin^2 i) + \sin^2 i \cdot \sqrt{\frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T}} (I + j)} \\
&= E_{\perp} \frac{(\cos i - \sin^2 i \cdot \sqrt{\frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T}}) - j (\frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T} \cos i \cdot \sin^2 i + \sin^2 i \sqrt{\frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T}})}{(\cos i + \sin^2 i \sqrt{\frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T}}) + j \sin^2 i (\sqrt{\frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T}} - \frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T} \cos i)} \\
&= E_{\perp} \frac{\left[(\cos i + \sin^2 i \sqrt{\frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T}}) - j \sin^2 i (\sqrt{\frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T}} - \frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T} \cos i) \right] \times}{(\cos i - \sin^2 i \sqrt{\frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T}})^2 + \sin^4 i (\sqrt{\frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T}} - \frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T} \cos i)^2} \\
&\quad \left[(\cos i - \sin^2 i \sqrt{\frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T}}) - j \sin^2 i (\sqrt{\frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T}} + \frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T} \cos i) \right] \\
E_{//} &= E_{\perp} \frac{\cos^2 i - 2 \sin^4 i \cdot \frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T} + \sin^4 i \cos^2 i \cdot (\frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T})^2}{(\cos i + \sin^2 i \sqrt{\frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T}})^2 + \sin^4 i (\sqrt{\frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T}} - \frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T} \cos i)^2} \\
&\quad - \frac{2j \sin^2 i \cos i \sqrt{\frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T}} (I + \frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T} \sin^2 i)}{(\cos i + \sin^2 i \sqrt{\frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T}})^2 + \sin^4 i (\sqrt{\frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T}} - \frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T} \cos i)^2}
\end{aligned}$$

Lorsque i est différent de $\pi/2$ nous pouvons écrire :

$$E_{//} = E_{\perp} \frac{\sqrt{\cos^4 i}}{\cos^2 i} = E_{\perp}$$

$$\text{si } i = \frac{\pi}{2} \quad E_{//} = E_{\perp} \frac{-2 \sin^4 i \cdot \frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T}}{\sin^4 i \cdot \frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T} + \sin^4 i \cdot \frac{\pi \epsilon_0}{\gamma T}} = -E_{\perp}$$

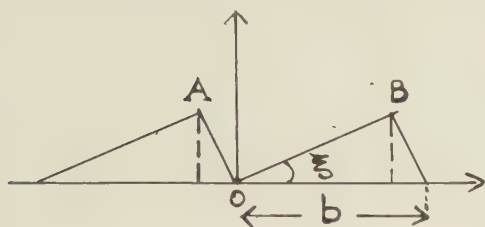
En conclusion, nous voyons donc que dans une réflexion métallique et pour des ondes correspondant à l'infra-rouge lointain, les deux composantes du champ électrique réfléchi ont pratiquement la même amplitude que celle du champ électrique incident ; pour toute valeur de l'angle d'incidence différente de $\pi/2$, $E_{\perp}$ et $E_{//}$ sont en phase, et déphasés de π par rapport au champ incident ; dans les problèmes de diffraction, il convient donc (ce que nous avons fait a priori) d'introduire entre l'onde incidente et les ondes diffractées un "déphasage physique" de π qui s'ajoute au "déphasage géométrique". La singularité qui existe pour $i = \pi/2$ ne doit pas nous inquiéter, car le facteur d'obliquité élimine la possibilité de diffraction pour de telles ondes incidentes. L'hypothèse que nous avons faite se trouve donc ici entièrement justifiée.

10) POLARISATION DE LA LUMIERE PAR LES RESEAUX ECHELETTES -

L'étude de la diffraction de la lumière par les réseaux échelettes, faite dans l'approximation scalaire, [18] ne peut en aucun cas être satisfaisante. Certes, les résultats ainsi obtenus donnent une idée qualitative assez précise de la répartition de l'énergie dans les différents ordres, mais la méthode ignore totalement le caractère électro-magnétique de la lumière. Outre que ce caractère se manifeste très certainement dans la répartition de l'énergie on peut également affirmer que cette répartition n'est pas indépendante de la direction de polarisation pour la lumière incidente [19]. En effet, l'approximation des ondes scalaires, ne tient pas compte de l'aspect vectoriel des radiations électromagnétiques, aspect qui intervient fatalement dans l'expression des interactions avec la surface du réseau.

Aussi, nous nous proposons maintenant de reprendre le problème en partant des conditions imposées aux ondes électromagnétiques sur la surface métallique du réseau, pour les deux directions de polarisation différentes définies plus haut, l'une telle que le vecteur champ électrique soit perpendiculaire au plan d'incidence $E_{\perp}$ (donc parallèle aux traits du réseau), l'autre parallèle au plan d'incidence $E_{//}$ (donc perpendiculaire aux traits du réseau). Cette étude ne sera faite que dans le cas où les plans d'incidence et de section principale sont parallèles ; puisque aussi bien l'expérience ne met pas en évidence de phénomènes de polarisation dans l'autre cas. Par ailleurs, l'obtention des intensités diffractées, dans les différents ordres, pour chacune de ces directions de polarisation, conduit très rapidement à un développement mathématique laborieux. Nous avons préféré chercher simplement à obtenir une relation, pour un ordre donné, entre les intensités diffractées suivant les deux polarisations choisies. Ce problème sera résolu rigoureusement d'une façon littérale, et nous donnerons ensuite une application numérique très approximative des résultats obtenus. Nous avons préféré cette méthode à celle [20] qui consiste en la recherche a priori d'une solution générale approximative, car à chaque cas physique correspondent des simplifications qui lui sont propres.

Equation de la surface du réseau : Dans la position "normale", le réseau se trouve



repéré dans le système d'axes, comme l'indique la figure ci-contre ; l'abscisse du point A est $-b \cdot \sin^2 \xi$ et celle du point B, $b \cdot \cos^2 \xi$. La profondeur d'un sillon est $b \cdot \cos \xi \cdot \sin \xi$. L'équation d'une "période" du réseau sera donc :

$$\begin{aligned} \text{pour } -b \cdot \sin^2 \xi < x < 0 \quad f(x) &= -\frac{x}{\operatorname{tg} \xi} \\ 0 < x < b \cdot \cos^2 \xi \quad f(x) &= x \cdot \operatorname{tg} \xi \end{aligned}$$

Afin de rendre cette représentation mathématiquement plus maniable, nous allons effectuer une analyse harmonique de cette surface. Il est en effet possible d'écrire :

$$f(x) = A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cdot \cos \frac{2\pi n}{b} x + B_n \cdot \sin \frac{2\pi n}{b} x$$

avec :

$$A_0 = \frac{1}{b} \int_T f(x) dx ; \quad A_n = \frac{2}{b} \int_T f(x) \cdot \cos \frac{2\pi n}{b} x \cdot dx$$

$$B_n = \frac{2}{b} \int_T f(x) \cdot \sin \frac{2\pi n}{b} x \cdot dx$$

Ces relations appliquées à la surface du réseau échelonné donnent :

$$A_0 = \frac{1}{b} \left[-\frac{1}{\operatorname{tg} \xi} \int_{-b \cdot \sin^2 \xi}^0 x \cdot dx + \operatorname{tg} \xi \int_0^{b \cdot \cos^2 \xi} x \cdot dx \right]$$

soit :

$$\begin{aligned} A_0 &= \frac{b}{2} \cdot \sin \xi \cdot \cos \xi \\ A_n &= \frac{2}{b} \left[-\frac{1}{\operatorname{tg} \xi} \int_{-b \sin^2 \xi}^0 x \cdot \cos \frac{2\pi n}{b} x \cdot dx + \operatorname{tg} \xi \int_0^{b \cdot \cos^2 \xi} x \cdot \cos \frac{2\pi n}{b} x \cdot dx \right] \\ &= \frac{b \cdot \sin \xi \cdot \cos \xi}{n \pi} \left[\sin(2\pi \cdot n \cdot \sin^2 \xi) + \sin(2\pi \cdot n \cdot \cos^2 \xi) \right] \\ &\quad + \frac{b}{2\pi n^2} \left[\operatorname{tg} \xi \left[\cos(2\pi \cdot n \cdot \cos^2 \xi) - 1 \right] + \frac{1}{\operatorname{tg} \xi} \left[\cos(2\pi \cdot n \cdot \sin^2 \xi) - 1 \right] \right] \end{aligned}$$

Soit :

$$A_n = \frac{b}{2\pi n^2} \left[\operatorname{tg} \xi + \frac{1}{\operatorname{tg} \xi} \right] \cdot \left[\cos(2\pi \cdot n \cdot \sin^2 \xi) - 1 \right]$$

En effectuant un calcul analogue on trouve :

$$B_n = \frac{b}{2\pi n^2} \left[\operatorname{tg} \xi + \frac{1}{\operatorname{tg} \xi} \right] \cdot \sin(2\pi \cdot n \cdot \sin^2 \xi)$$

Nous allons chercher à grouper les termes correspondant à la même valeur de n :

$$A_n \cdot \cos \frac{2\pi n}{b} x + B_n \cdot \sin \frac{2\pi n}{b} x = C_n \cdot \cos \left(\frac{2\pi n}{b} x + \varphi_n \right)$$

c'est à dire :

$$C_n^2 = A_n^2 + B_n^2$$

$$\operatorname{tg} \varphi_n = - \frac{B_n}{A_n}$$

On obtient de cette manière :

$$C_n^2 = \frac{b^2}{4\pi_n^4} \left[\operatorname{tg} \xi + \frac{I}{\operatorname{tg} \xi} \right]^2 \cdot \left[2 - 2 \cdot \cos(2\pi n \cdot \sin^2 \xi) \right]$$

$$C_n = \frac{b}{\pi_n^2} \left[\operatorname{tg} \xi + \frac{I}{\operatorname{tg} \xi} \right] \cdot \sin(\pi n \cdot \sin^2 \xi)$$

$$C_n = \frac{2b}{\pi_n^2 \sin 2\xi} \sin(\pi n \cdot \sin^2 \xi)$$

et

$$\operatorname{tg} \varphi_n = \frac{\sin(2\pi n \cdot \sin^2 \xi)}{\left[\cos(2\pi n \cdot \sin^2 \xi) - I \right]} = \frac{-I}{\operatorname{tg}(\pi n \cdot \sin^2 \xi)}$$

$$\varphi_n = \frac{\pi}{2} + \pi n \cdot \sin^2 \xi$$

Les signes corrects à l'extraction de C_n à partir de C_n^2 sont obtenus en écrivant par exemple que $C_n \cos \varphi_n = A_n$. L'équation du réseau pourra être mise sous la forme :

$$f(x) = \frac{b}{2} \sin \xi \cdot \cos \xi + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2b \cdot \sin(\pi n \cdot \sin^2 \xi)}{\pi_n^2 \sin 2\xi} \cos \left[\frac{2\pi n}{b} x + \pi n \cdot \sin^2 \xi + \frac{\pi}{2} \right]$$

$$f(x) = \frac{b}{2} \sin \xi \cdot \cos \xi - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2b \cdot \sin(\pi n \cdot \sin^2 \xi)}{\pi_n^2 \sin 2\xi} \sin \left[\pi n \left(\frac{2x}{b} + \sin^2 \xi \right) \right]$$

Dans la position "retournée" du réseau, il faut remplacer ξ par $\frac{\pi}{2} - \xi$ et l'on obtient de façon évidente :

$$f(x)_{\text{ret.}} = \frac{b}{2} \sin \xi \cdot \cos \xi - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2b \cdot \sin(\pi n \cdot \sin^2 \xi)}{\pi_n^2 \sin 2\xi} \sin \left[\pi n \left(\frac{2x}{b} - \sin^2 \xi \right) \right]$$

Conditions imposées aux ondes sur la surface du réseau

Nous admettrons comme unité d'amplitude, l'amplitude de l'onde incidente. En un point d'abscisse x et d'ordonnée z , l'onde incidente sera donc de la forme :

$$\exp \left[- \frac{2\pi j}{\lambda} (x \cdot \sin i - z \cdot \cos i) \right]$$

Nous désignerons par $E_{\perp k}$ et $E_{//k}$ les amplitudes des ondes diffractées dans l'ordre k respectivement lorsque le vecteur champ électrique est perpendiculaire au plan d'incidence (parallèle aux traits) et parallèle au plan d'incidence (perpendiculaire aux traits). En un point d'abscisse x et d'ordonnée z , les ondes diffractées correspondantes seront donc de la forme :

$$E_{\perp k} \cdot \exp \left[- \frac{2\pi j}{\lambda} (x \cdot \sin i_k - z \cdot \cos i_k) \right]$$

$$E_{//k} \cdot \exp \left[- \frac{2\pi j}{\lambda} (x \cdot \sin i_k - z \cdot \cos i_k) \right]$$

i_k étant l'angle sous lequel la longueur d'onde λ est diffractée dans l'ordre k . Entre i et i_k existe la relation :

$$b(\sin i_k - \sin i) = k\lambda$$

Les lois de l'électromagnétisme exigent que la composante tangentielle du champ électrique soit nulle sur la surface métallique du réseau. Lorsque ce vecteur arrive parallèlement aux traits du réseau, cette condition implique donc, qu'en tout point de la surface du réseau, le champ électrique "total" est nul, c'est à dire pour $z = f(x)$, ou :

$$\exp \left[- \frac{2\pi j}{\lambda} (x \cdot \sin i - f(x) \cdot \cos i) \right] - \sum_{k=-\infty}^{+\infty} E_{\perp k} \cdot \exp \left[- \frac{2\pi j}{\lambda} (x \cdot \sin i_k - f(x) \cdot \cos i_k) \right] =$$

Si le vecteur champ électrique est perpendiculaire aux traits du réseau, la composante tangentielle "totale" sera nulle si le produit scalaire du vecteur champ avec le vecteur $\vec{u}$ porté par la tangente au réseau, est nul en tout point de celui-ci ; les composantes du champ électrique total à la surface du réseau sont :

$$\begin{aligned} \text{Sur Ox} \quad & \cos i \cdot \exp \left[- \frac{2\pi j}{\lambda} (x \cdot \sin i - f(x) \cdot \cos i) \right] \\ & + \sum_{k=-\infty}^{+\infty} E_{//k} \cdot \cos i_k \exp \left[- \frac{2\pi j}{\lambda} (x \cdot \sin i_k - f(x) \cos i_k) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Sur Oz} \quad & \sin i \cdot \exp \left[- \frac{2\pi j}{\lambda} (x \cdot \sin i - f(x) \cdot \cos i) \right] + \\ & \sum_{k=-\infty}^{+\infty} E_{//k} \sin i_k \exp \left[- \frac{2\pi j}{\lambda} (x \cdot \sin i_k - f(x) \cdot \cos i_k) \right] \end{aligned}$$

Les composantes du vecteur $\vec{u}$ ci-dessus défini sont proportionnelles à

$$\text{Sur Ox : } I$$

$$\text{Sur Oz : } - \sum_{n=I}^{\infty} \frac{4 \sin(\pi n \cdot \sin^2 \xi)}{\pi n \cdot \sin 2\xi} \cos \left[\pi n \left(\frac{2x}{b} + \sin^2 \xi \right) \right]$$

(Nous traitons les calculs dans leur ensemble pour la position "normale" du réseau, le passage à la position "retournée" étant immédiat suivant ce que nous avons dit au paragraphe précédent).

La condition imposée sera donc :

$$\begin{aligned} & \cos i \cdot \exp \left[- \frac{2\pi j}{\lambda} (x \cdot \sin i - f(x) \cdot \cos i) \right] \\ & + \sum_{k=-\infty}^{+\infty} E_{//k} \cdot \cos i_k \cdot \exp \left[- \frac{2\pi j}{\lambda} (x \cdot \sin i_k - f(x) \cdot \cos i_k) \right] \\ & + \left\{ \sin i \cdot \exp \left[- \frac{2\pi j}{\lambda} (x \cdot \sin i - f(x) \cdot \cos i) \right] \right. \\ (19) \quad & \left. + \sum_{k=-\infty}^{+\infty} E_{//k} \cdot \sin i_k \cdot \exp \left[- \frac{2\pi j}{\lambda} (x \cdot \sin i_k - f(x) \cdot \cos i_k) \right] \right\} \end{aligned}$$

$$\cdot \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} - \frac{4 \sin(\pi n \sin^2 \xi)}{\pi n \sin^2 \xi} \cos \left[\pi n \left(\frac{2x}{b} + \sin^2 \xi \right) \right] \right\} = 0$$

La résolution séparée des relations (1) et (2) doit normalement conduire aux expressions de $E_{\perp k}$ et $E_{//k}$. Comme l'un au moins de ces deux problèmes n'est pas simple, nous essaierons seulement ici, de trouver une relation entre $E_{\perp k}$ et $E_{//k}$. Dans ce but, nous éliminerons l'expression de l'onde incidente entre les relations (18) et (19). on obtient ainsi :

$$\begin{aligned} & \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \left\{ E_{//k} \cos i_k + E_{\perp k} \cos i \right\} \exp \left[- \frac{2\pi j}{\lambda} (x \sin i_k - f(x) \cos i_k) \right] \\ & + \left\{ E_{//k} \sin i_k + E_{\perp k} \sin i \right\} \cdot \left\{ - \frac{4 \sin(\pi n \sin^2 \xi)}{\pi n \sin^2 \xi} \cos \left[\pi n \left(\frac{2x}{b} + \sin^2 \xi \right) \right] \right\} \\ & \cdot \exp \left[- \frac{2\pi j}{\lambda} (x \sin i_k - f(x) \cos i_k) \right] = 0 \end{aligned}$$

Multiplions cette expression par $\exp \left(\frac{2\pi j}{\lambda} x \sin i \right)$. Il vient :

$$\begin{aligned} & \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \left\{ E_{//k} \cos i_k + E_{\perp k} \cos i \right\} + \left\{ E_{//k} \sin i_k + E_{\perp k} \sin i \right\} \cdot \\ & \cdot \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} - \frac{4 \sin(\pi n \sin^2 \xi)}{\pi n \sin^2 \xi} \cos \left[\pi n \left(\frac{2x}{b} + \sin^2 \xi \right) \right] \right\} \\ & \cdot \exp \left(\frac{2\pi j}{b} kx \right) \cdot \exp \left\{ \frac{2\pi j}{\lambda} \cos i_k \sum_{n=1}^{\infty} \frac{b}{2} \sin \xi \cdot \cos \xi \right. \\ & \left. - \frac{2b \sin(\pi n \sin^2 \xi)}{\pi n \sin^2 \xi} \sin \left[\pi n \left(\frac{2x}{b} + \sin^2 \xi \right) \right] \right\} = 0 \end{aligned}$$

Ce qui peut encore se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} & \sum_{k=-\infty}^{+\infty} (E_{//k} \cos i_k + E_{\perp k} \cos i) \cdot \exp \left(- \frac{2\pi j}{b} kx \right) \cdot \\ & \exp \left\{ \frac{2\pi j}{\lambda} \cos i_k \sum_{n=1}^{\infty} \frac{b}{2} \sin \xi \cdot \cos \xi - \frac{2b \sin(\pi n \sin^2 \xi)}{\pi n \sin^2 \xi} \sin \left[\pi n \left(\frac{2x}{b} + \sin^2 \xi \right) \right] \right\} \\ (20) \quad & = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} (E_{//k} \sin i_k + E_{\perp k} \sin i) \frac{j \lambda}{2 \pi \cos i_k} \cdot \\ & \frac{d}{dx} \left\{ \exp \left[\frac{2\pi j}{\lambda} \cos i_k \sum_{n=1}^{\infty} \frac{b}{2} \sin \xi \cdot \cos \xi - \frac{2b \sin(\pi n \sin^2 \xi)}{\pi n \sin^2 \xi} \right. \right. \\ & \left. \left. \sin \left[\pi n \left(\frac{2x}{b} + \sin^2 \xi \right) \right] \right] \right\} \cdot \exp \left(- \frac{2\pi j \cdot k \cdot x}{b} \right) \end{aligned}$$

Utilisation des fonctions génératrices de Bessel

Sous la forme que nous venons d'établir, les solutions en $E_{//k}$ et E_k n'apparaissent pas de façon immédiate. Il serait souhaitable en particulier de l'amener sous la forme d'un système de n équations à n inconnues. Dans ce but, il convient de rendre plus homogène la façon dont x intervient ; le fait, en particulier, que la variable de position intervienne sous l'exponentielle à la fois directement et par ses fonctions trigonométriques, est extrêmement gênant.

Nous savons qu'une des méthodes d'obtention des coefficients de Bessel, est d'exprimer le développement en série de Laurent d'une certaine fonction analytique, dans un domaine d'holomorphie comprenant l'origine. Ainsi nous avons :

$$\left[\exp \frac{I}{2} \cdot z \cdot \left(t - \frac{I}{t} \right) \right] = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} J_p(z) \cdot t^p$$

z est la variable complexe ; $J_p(z)$ est par définition le coefficient de Bessel d'ordre p et d'argument z . Considérons ici une fonction analytique du type :

$$\exp \left[-j \cdot A \cdot \sin(ax + b) \right]$$

Identifions là à la fonction génératrice de Bessel :

$$\exp \left[-j \cdot A \cdot \sin(ax + b) \right] = \exp \left[\frac{I}{2} \cdot z \cdot \left(t - \frac{I}{t} \right) \right]$$

Cette identification peut se faire par :

$$\begin{aligned} A &= z \\ \frac{I}{2} \left(t - \frac{I}{t} \right) &= -j \cdot \sin(ax + b) \\ &= -j \cdot \frac{I}{2 \cdot j} \left\{ \exp \left[j(ax + b) \right] - \exp \left[-j(ax + b) \right] \right\} \\ &= \frac{I}{2} \left\{ \exp \left[-j(ax + b) \right] - \frac{I}{\exp \left[-j(ax + b) \right]} \right\} \end{aligned}$$

soit : $t = \exp \left[-j(ax + b) \right]$

Nous pouvons donc écrire :

$$\exp \left[-j \cdot A \cdot \sin(ax + b) \right] = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \exp \left[-j \cdot p \cdot (ax + b) \right] \cdot J_p(A)$$

Nous allons utiliser cette propriété pour transformer la relation (20). En particulier nous allons mettre sous une autre forme, la quantité :

$$\begin{aligned} g(x) = \exp \left\{ \frac{2\pi j}{\lambda} \cos i_k \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{b}{2} \sin \xi \cdot \cos \xi \right. \\ \left. - \frac{2 \cdot b \cdot \sin(\pi \cdot n \cdot \sin^2 \xi)}{\pi n \sin^2 \xi} \sin \left[\pi n \left(\frac{2x}{b} + \sin^2 \xi \right) \right] \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \exp \left\{ \frac{2\pi j}{\lambda} \cos i_k \cdot \frac{b}{2} \cdot \sin \xi \cdot \cos \xi \right\} \cdot \\
&\exp \left\{ - \frac{2\pi j}{\lambda} \cos i_k \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2b \cdot \sin(\pi n \cdot \sin^2 \xi)}{\pi n^2 \sin 2\xi} \sin \left[\pi n \left(\frac{2x}{b} + \sin^2 \xi \right) \right] \right\} \\
&= \exp \left(\frac{2\pi j}{\lambda} \cos i_k \cdot \frac{b}{2} \cdot \sin \xi \cdot \cos \xi \right) \prod_{n=1}^{\infty} \exp \left\{ - j \frac{4b}{\lambda} \cos i_k \cdot \right. \\
&\quad \left. \frac{\sin(\pi n \cdot \sin^2 \xi)}{\pi n^2 \sin 2\xi} \sin \left[\pi n \left(\frac{2x}{b} + \sin^2 \xi \right) \right] \right\}
\end{aligned}$$

où $\prod_{n=1}^{\infty}$ signifie que l'on fait le produit des quantités situées à droite de ce signe, en donnant à n toutes les valeurs depuis 1 jusque l'infini. D'après ce que nous avons vu ci-dessus, nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned}
&\exp \left\{ - j \frac{4b}{\lambda} \cos i_k \frac{\sin(\pi n \cdot \sin^2 \xi)}{\pi n^2 \sin 2\xi} \sin \left[\pi n \left(\frac{2x}{b} + \sin^2 \xi \right) \right] \right\} \\
&= \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ - j \cdot p \pi n \left(\frac{2x}{b} + \sin^2 \xi \right) \cdot J_p \left[\frac{4b}{\lambda} \cos i_k \frac{\sin(\pi n \cdot \sin^2 \xi)}{\pi n^2 \sin 2\xi} \right] \right\}
\end{aligned}$$

c'est à dire que :

$$\begin{aligned}
g(x) &= \exp(j \frac{\pi b}{\lambda} \cos i_k \cdot \sin \xi \cdot \cos \xi) \cdot \prod_{n=1}^{\infty} \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \exp \left[- j p \pi n \left(\frac{2x}{b} + \sin^2 \xi \right) \right] \\
&\quad \cdot J_p \left[\frac{4b}{\lambda} \cos i_k \frac{\sin(\pi n \cdot \sin^2 \xi)}{\pi n^2 \sin 2\xi} \right] \\
g(x) &= \exp(j \frac{\pi b}{\lambda} \cos i_k \cdot \sin \xi \cdot \cos \xi) \sum_{p_1, p_2, \dots = -\infty}^{+\infty} \left\{ \exp \left[- j \pi \left(\frac{2x}{b} + \sin^2 \xi \right) \sum_{n=1}^{\infty} n \cdot p_i \right] \right. \\
&\quad \left. \prod_{n=1}^{\infty} J_{p_i} \left[\frac{4b \cdot \cos i_k \cdot \sin(\pi \cdot n \cdot \sin^2 \xi)}{\pi n^2 \sin 2\xi} \right] \right\}
\end{aligned}$$

Dans la somme $\sum_{p_1, p_2, \dots = -\infty}^{+\infty}$ nous pouvons grouper les termes qui sont du même ordre par rapport

à l'exponentielle, c'est à dire tous les termes pour lesquels $s = \sum_{n=1}^{\infty} n \cdot p_i$ à la même valeur.

On obtient alors :

$$\begin{aligned}
g(x) &= \exp \left(j \frac{\pi b}{\lambda} \cos i_k \cdot \sin \xi \cdot \cos \xi \right) \sum_{s=-\infty}^{+\infty} \exp \left[- j \pi s \left(\frac{2x}{b} + \sin^2 \xi \right) \right] \cdot \\
&\quad J_s \left[\frac{4b}{\lambda} \cos i_k \frac{\sin(\pi \cdot n \cdot \sin^2 \xi)}{\pi n^2 \sin 2\xi} \right]
\end{aligned}$$

avec

$$P_s \left[\frac{4b}{\lambda} \cos i_k \frac{\sin(\pi \cdot n \cdot \sin^2 \xi)}{\pi n \sin 2\xi} \right] = \sum_{n=1}^{\infty} \prod_{i=1}^n J_{p_i} \left[\frac{4b}{\lambda} \cos i_k \frac{\sin(\pi \cdot n \cdot \sin^2 \xi)}{\pi \cdot n \sin 2\xi} \right]$$

où le signe $\sum$ signifie que l'on réalise la somme de tous les termes situés à droite, tels que $\sum_{n=1}^{\infty} n \cdot p_i = s$. Par la suite nous écrirons de façon plus brève $P_s(k)$ avec

$$(k) = \frac{4b}{\lambda} \cos i_k \frac{\sin(\pi \cdot n \cdot \sin^2 \xi)}{\pi \cdot n \sin 2\xi}$$

L'expression $g(x)$ intervient également dans la relation (20) sous forme de sa dérivée première par rapport à x . Sous ce nouvel aspect, la dérivation devient élémentaire

$$\frac{d}{dx} [g(x)] = \exp(j \frac{\pi b}{\lambda} \cos i_k \cdot \cos \xi \cdot \sin \xi) \cdot \sum_{s=-\infty}^{+\infty} -\frac{2\pi j s}{b} \cdot P_s(k) \cdot \exp \left[-j \pi s \left(\frac{2x}{b} + \sin^2 \xi \right) \right]$$

Finalement la relation (20) se met sous la forme suivante :

$$(2I) \quad \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \left\{ \left[E_{//k} \cos i_k + E_{\perp k} \cos i \right] \cdot \exp \left(-\frac{2\pi j \cdot k \cdot x}{b} \right) \cdot \exp \left(j \frac{\pi b}{\lambda} \cos i_k \cdot \cos \xi \cdot \sin \xi \right) \cdot \sum_{s=-\infty}^{+\infty} P_s(k) \cdot \exp \left[-j \pi s \left(\frac{2x}{b} + \sin^2 \xi \right) \right] \right\} =$$

$$\sum_{k=-\infty}^{+\infty} \left\{ \left[E_{//k} \sin i_k + E_{\perp k} \sin i \right] \frac{j \lambda}{2 \pi \cos i_k} \cdot \exp \left(-\frac{2\pi j \cdot k \cdot x}{b} \right) \cdot \exp \left(j \frac{\pi b}{\lambda} \cos i_k \cdot \cos \xi \cdot \sin \xi \right) \cdot \sum_{s=-\infty}^{+\infty} -\frac{2\pi j \cdot s}{b} \cdot P_s(k) \cdot \exp \left[-j \pi s \left(\frac{2x}{b} + \sin^2 \xi \right) \right] \right\}$$

Solution littérale rigoureuse du problème :

Dans la relation (2I) ci-dessus, nous pouvons grouper tous les termes de même degré par rapport à x sous l'exponentielle. Si nous posons : $m = -k - s$, soit $s = -k - m = -(m+k)$

Nous obtenons :

$$\sum_{m=-\infty}^{+\infty} \left\{ \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \left[E_{//k} \cos i_k + E_{\perp k} \cos i \right] \exp \left(j \frac{\pi b}{\lambda} \cos i_k \cdot \cos \xi \cdot \sin \xi \right) \cdot P_{-(m+k)}(k) \cdot \exp \left[\pi j (m+k) \sin^2 \xi \right] \right\} \exp \left(\frac{2\pi j}{b} m \cdot x \right) =$$

$$\sum_{m=-\infty}^{+\infty} \left\{ \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \left[E_{//k} \sin i_k + E_{\perp k} \sin i \right] \frac{\lambda}{2\pi \cos i_k} \cdot \exp \left(j \frac{\pi b}{\lambda} \cos i_k \cdot \cos \xi \cdot \sin \xi \right) \cdot \frac{P(k)}{-(m+k)} \cdot \frac{2\pi}{b} (m+k) \cdot \exp \left[\pi j (m+k) \sin^2 \xi \right] \right\} \cdot \exp \left(\frac{2\pi j}{b} m \cdot x \right)$$

Pour que cette condition soit satisfaite en tous points du réseau, c'est à dire quelle que soit la valeur prise par l'abscisse x , il faut et il suffit que les coefficients de $\exp \left(\frac{2\pi j}{b} m \cdot x \right)$ soient égaux dans les deux membres. La solution du problème est donc donnée par :

$$(22) \quad \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \left\{ (E_{//k} \cos i_k + E_{\perp k} \cos i) + \frac{\lambda}{b} \frac{m+k}{\cos i_k} (E_{//k} \sin i_k + E_{\perp k} \sin i) \right\} \cdot \frac{P(k)}{-(m+k)} \cdot \exp \left\{ \pi j \left[\frac{b}{\lambda} \cos i_k \cdot \cos \xi \cdot \sin \xi + (m+k) \sin^2 \xi \right] \right\} = 0$$

Cette relation doit être satisfaite quelle que soit la valeur prise par m entre $-\infty$ et $+\infty$. Le problème se trouve donc entièrement résolu, puisque nous possédons autant de relations que d'ordres de diffraction. La solution de ce système, d'une infinité d'équations à une infinité d'inconnues, donnera pour chaque ordre de diffraction une relation entre $E_{//k}$ et $E_{\perp k}$; c'est ce que nous désirons obtenir.

Remarque : Si nous donnons au réseau la position "retournée" il suffit, comme nous l'avons vu au début de ce paragraphe de remplacer $\sin^2 \xi$ par $-\sin^2 \xi$ dans l'expression (22) ; en particulier, l'argument des coefficients de Bessel change de signe.

Application très approximative à un exemple :

Tout d'abord, pour alléger les expressions, nous allons poser :

$$\begin{cases} M_k = E_{//k} \cos i_k + E_{\perp k} \cos i \\ N_k = \frac{\lambda}{b} \frac{1}{\cos i_k} (E_{//k} \sin i_k + E_{\perp k} \sin i) \end{cases}$$

Si bien que l'expression [22] peut alors s'écrire :

$$(22') \quad \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \left[M_k + (m+k) N_k \right] \cdot \frac{P(k)}{-(m+k)} \cdot \exp \left\{ \pi j \left[\frac{b}{\lambda} \cos i_k \cdot \cos \xi \cdot \sin \xi + (m+k) \sin^2 \xi \right] \right\} = 0$$

On sait que les $\frac{P(k)}{-(m+k)}$ ont été formés à partir de produits de coefficients de Bessel, qui, eux-mêmes, peuvent être calculés à l'aide des séries :

$$\begin{cases} J_p(z) = \frac{(\frac{I}{2} z)^p}{p!} \left\{ 1 - \frac{(\frac{I}{2} z)^2}{2 \cdot 4} + \frac{(\frac{I}{2} z)^4}{1 \cdot 2(p+1)(p+2)} - \dots \right\} \\ J_0(z) = 1 - \frac{z^2}{2^2} + \frac{z^4}{2^2 \cdot 4^2} - \frac{z^6}{2^2 \cdot 4^2 \cdot 6^2} + \dots \end{cases}$$

Ceci entraîne que : $J_p(z) = \frac{(\frac{I}{2} z)^p}{p!} \cdot (1 + \theta)$

avec $\theta \ll \exp\left[\frac{\frac{I}{4} z^2}{p+1}\right] - 1$

Dans le problème que nous traitons ici, z est une variable réelle. Aussi, pour des valeurs de z pas trop élevées, les coefficients de Bessel décroissent très rapidement en valeur absolue quand l'ordre p augmente. En particulier, pour $z = 0$, tous les $J_p(z)$ sont nuls sauf $J_0(z) = 1$. Tant que la longueur d'onde ne sera pas trop petite devant la période du réseau, les conditions de convergence seront excellentes. En ce qui concerne les coefficients :

$$P_s(k) = \sum_{n=1}^{\infty} \prod_{i=1}^j J_{p_i} \left[\frac{4b}{\lambda} \cos i_k \frac{\sin(\pi n \sin^2 \xi)}{\pi n \sin 2\xi} \right]$$

La convergence sera encore beaucoup plus rapide que pour les $J_p(z)$. En effet, ils correspondent tout d'abord à des produits de coefficients de Bessel et sont donc, par définition même, d'ordre supérieur ou exceptionnellement égal ; ensuite et surtout, les grandes valeurs de s font intervenir automatiquement les valeurs élevées pour n (qui intervient par l'inverse de son carré dans l'argument), c'est à dire des valeurs tendant vers zéro pour z . Ces deux types de considérations font que, en toute première et grossière approximation, on peut écrire :

$$P_s(k) \simeq J_s \left[\frac{4b}{\lambda} \cos i_k \frac{\sin(\pi \sin^2 \xi)}{\pi \sin 2\xi} \right] \cdot \prod_{n=2}^{\infty} J_0 \left[\frac{4b}{\lambda} \cos i_k \frac{\sin(n\pi \sin^2 \xi)}{\pi n \sin 2\xi} \right]$$

et de plus, les termes $P_0(k)$; $P_I(k)$, $P_{-I}(k)$ pourront être considérés comme prépondérants devant tous les autres. Remarquons aussi que :

$$P_s(k) = \sum_{n=1}^{\infty} \prod_{i=1}^j J_{p_i} \left[\frac{4b}{\lambda} \cos i_k \frac{\sin(\pi n \sin^2 \xi)}{\pi n \sin 2\xi} \right]$$

entraîne : $P_{-s}(k) = \sum_{n=1}^{\infty} \prod_{i=1}^j J_{-p_i} \left[\frac{4b}{\lambda} \cos i_k \frac{\sin(n\pi \sin^2 \xi)}{\pi n \sin 2\xi} \right]$

Et comme nous savons que :

$$J_{-p}(z) = (-1)^p J_p(z)$$

$$P_{-s}(k) = \sum_{n=1}^{\infty} \prod_{i=1}^j (-1)^{p_i} J_{p_i} \left[\frac{4b}{\lambda} \cos i_k \frac{\sin(\pi n \sin^2 \xi)}{\pi n \sin 2\xi} \right]$$

Soit, avec la même approximation que ci-dessus :

$$P_{-s}(k) \simeq (-I)^s \cdot P_s(k)$$

Enfin, la théorie scalaire que nous avons développée au paragraphe précédent, montre qu'une radiation de longueur d'onde donnée, se trouve diffractée essentiellement dans deux ordres, trois ordres au maximum. Par exemple, pour une radiation de longueur d'onde supérieure à celle correspondant au "blaze" dans l'ordre un, l'énergie sera pratiquement diffractée en totalité dans l'ordre un et l'ordre zéro ; les longueurs d'onde inférieures, et jusqu'à celle correspondant au "blaze" dans l'ordre deux, seront surtout réparties dans les ordres 1 et 2, éventuellement dans l'ordre zéro, suivant les conditions expérimentales d'utilisation du réseau. On peut penser que l'aspect électromagnétique du problème ne bouleverse pas cet état de chose ; les modifications, s'il en est, ne peuvent d'ailleurs avoir lieu que dans un sens restrictif, puisqu'en fait on introduit une condition supplémentaire : c'est ce que confirme l'expérience.

En conclusion, on peut dire qu'une radiation de longueur d'onde donnée se trouve uniquement dans un ordre k et l'ordre $k+I$, ou bien k et $k-I$, ou bien k , $k+I$ et $k-I$. Ceci veut dire pour le système (22'), que tous les M et N sont nuls sauf M_k, N_k , et M_{k+I}, N_{k+I} , ou bien M_k , et N_k et M_{k-I}, N_{k-I} , ou bien $M_k, N_k; M_{k+I}, N_{k+I}$, et M_{k-I}, N_{k-I} . La méthode de résolution des systèmes partiels pourra donc être appliquée ici dans d'excellentes conditions. C'est ce que nous allons chercher à faire maintenant.

a) λ se trouve dans les ordres k et $k+I$
.....

En posant ici $m + k = t$, on obtient :

$$(M_k + t.N_k) \cdot P_{-t}(k) \cdot \exp \left[\pi j \left(\frac{b}{\lambda} \cos i_k \cos \xi \cdot \sin \xi + t \cdot \sin^2 \xi \right) \right] + (M_{k+I} + (t+I)N_{k+I}) \cdot P_{-(t+I)}(k+I) \cdot \exp \left[\pi j \left(\frac{b}{\lambda} \cos i_{k+I} \cos \xi \cdot \sin \xi + (t+I) \sin^2 \xi \right) \right] = 0$$

soit :

$$(M_k + t.N_k) \cdot P_{-t}(k) \cdot \exp \left[\pi j \cdot \frac{b}{\lambda} \cos i_k \cos \xi \cdot \sin \xi \right] + \left[\frac{M_{k+I} + (t+I)N_{k+I}}{k+I} \right] \frac{P(k+I)}{-(t+I)} \cdot \exp \left[\pi j \left(\frac{b}{\lambda} \cos i_{k+I} \cos \xi \cdot \sin \xi + \sin^2 \xi \right) \right] = 0$$

Formons le système partiel à partir de $t = 0$ et $t = \frac{1}{2} I$.

On obtient :

$$(M_k + N_k) P_{-I}(k) \cdot \exp \left(\pi j \frac{b}{\lambda} \cos i_k \cos \xi \cdot \sin \xi \right) + (M_{k+I} + 2N_{k+I}) P_{-2}(k+I) \cdot \exp \left[\pi j \left(\frac{b}{\lambda} \cos i_{k+I} \cos \xi \cdot \sin \xi + \sin^2 \xi \right) \right] = 0$$

$$(M_k - N_k) P_I(k) \cdot \exp \left(\pi j \frac{b}{\lambda} \cos i_k \cos \xi \cdot \sin \xi \right) + M_{k+I} \cdot P_O(k+I)$$

$$\exp \left[\pi j \left(\frac{b}{\lambda} \cos i_{k+I} \cdot \cos \xi \cdot \sin \xi + \sin^2 \xi \right) \right] = 0$$

$$M_k P_o(k) \cdot \exp \left(\pi j \frac{b}{\lambda} \cos i_k \cos \xi \cdot \sin \xi \right) + (M_{k+I} + N_{k+I}) P_{-I}(k+I) \\ \exp \left[\pi j \left(\frac{b}{\lambda} \cos i_{k+I} \cos \xi \cdot \sin \xi + \sin^2 \xi \right) \right] = 0$$

Si l'on tient compte de : $P_{-I}(k) \simeq (-I)^t P_t(k)$, ce système devient :

$$(M_k + N_k) P_I(k) \cdot \exp \left(\pi j \frac{b}{\lambda} \cos i_k \cos \xi \cdot \sin \xi \right) - (M_{k+I} + 2 N_{k+I}) \cdot P_2(k+I) \\ \exp \left[\pi j \left(\frac{b}{\lambda} \cos i_{k+I} \cos \xi \cdot \sin \xi + \sin^2 \xi \right) \right] = 0$$

$$(M_k - N_k) P_I(k) \cdot \exp \left(\pi j \frac{b}{\lambda} \cos i_k \cos \xi \cdot \sin \xi \right) + M_{k+I} P_o(k+I) \\ \exp \left[\pi j \left(\frac{b}{\lambda} \cos i_{k+I} \cos \xi \cdot \sin \xi + \sin^2 \xi \right) \right] = 0$$

$$M_k P_o(k) \cdot \exp \left(\pi j \frac{b}{\lambda} \cos i_k \cos \xi \cdot \sin \xi \right) - (M_{k+I} + N_{k+I}) \cdot P_I(k+I) \\ \exp \left[\pi j \left(\frac{b}{\lambda} \cos i_{k+I} \cos \xi \cdot \sin \xi + \sin^2 \xi \right) \right] = 0$$

Ces trois relations permettent d'exprimer trois des inconnues en fonction de la quatrième. Il est immédiat par exemple que :

$$M_k \left\{ 2 P_I(k) + \frac{P_o(k)}{P_I(k+I)} \left[P_o(k+I) - P_2(k+I) \right] \right\} \cdot \exp \left[\pi j \frac{b}{\lambda} \cos i_k \cdot \cos \xi \cdot \sin \xi + \sin^2 \xi \right] \\ = N_{k+I} \left[P_o(k+I) + P_2(k+I) \right] \exp \left[\pi j \left(\frac{b}{\lambda} \cos i_{k+I} \cos \xi \cdot \sin \xi + \sin^2 \xi \right) \right] \\ \left\{ 2 N_k P_I(k) - M_k \frac{P_o(k)}{P_I(k+I)} \left[P_o(k+I) + P_2(k+I) \right] \right\} \cdot \exp \left[\pi j \frac{b}{\lambda} \cos i_k \cos \xi \cdot \sin \xi + \sin^2 \xi \right] \\ = N_{k+I} \left[P_2(k+I) - P_o(k+I) \right] \exp \left[\pi j \left(\frac{b}{\lambda} \cos i_{k+I} \cos \xi \cdot \sin \xi + \sin^2 \xi \right) \right]$$

On peut effectuer le rapport membre à membre de ces deux égalités et l'on obtient :

$$\frac{2 N_k P_I(k) - M_k \frac{P_o(k)}{P_I(k+I)} \left[P_o(k+I) + P_2(k+I) \right]}{M_k \left[2 P_I(k) + \frac{P_o(k)}{P_I(k+I)} \left[P_o(k+I) - P_2(k+I) \right] \right]} = \frac{P_2(k+I) - P_o(k+I)}{P_o(k+I) + P_2(k+I)}$$

Soit, à l'approximation définie plus haut :

$$\frac{2 \frac{N_k}{M_k} J_I(k) - \frac{J_o(k)}{J_I(k+I)} \left[J_o(k+I) + J_2(k+I) \right]}{2 J_I(k) + \frac{J_o(k)}{J_I(k+I)} \left[J_o(k+I) - J_2(k+I) \right]} = \frac{J_2(k+I) - J_o(k+I)}{J_o(k+I) + J_2(k+I)}$$

Si l'on tient compte de la relation de récurrence :

$$J_{p-I}(z) + J_{p+I}(z) = \frac{2p}{z} J_p(z)$$

On peut écrire :

$$\frac{2 \frac{N_k}{M_k} J_I(k) - J_O(k) \frac{2}{(k+I)}}{2 J_I(k) + J_O(k) \frac{J_O(k+I) - J_2(k+I)}{J_I(k+I)}} = \frac{J_2(k+I) - J_O(k+I)}{\frac{2}{(k+I)} J_I(k+I)}$$

Soit finalement :

$$(23) \quad \left\{ \frac{N_k}{M_k} \right\}_{+I} = \frac{I}{(k+I)} \frac{J_O(k)}{J_I(k)} - \frac{(k+I)}{2} \frac{J_O(k+I) - J_2(k+I)}{J_I(k+I)} - \frac{(k+I)}{4} \frac{J_O(k)}{J_I(k)} \left\{ \frac{J_O(k+I) - J_2(k+I)}{J_I(k+I)} \right\}^2$$

b) λ se trouve dans les ordres k et $k-I$

Les calculs se conduisent exactement comme dans le cas précédent et l'on trouve :

$$(24) \quad \left\{ \frac{N_k}{M_k} \right\}_{-I} = -\frac{I}{(k-I)} \frac{J_O(k)}{J_I(k)} + \frac{(k-I)}{2} \frac{J_O(k-I) - J_2(k-I)}{J_I(k-I)} + \frac{(k-I)}{4} \frac{J_O(k)}{J_I(k)} \left[\frac{J_O(k-I) - J_2(k-I)}{J_I(k-I)} \right]^2$$

c) λ se trouve dans les ordres k , $k+I$ et $k-I$ (avec $k=I$)

Nous allons introduire ici une approximation supplémentaire en ce sens que nous supposons les quantités M_{k+I} et N_{k+I} d'une part, M_{k-I} et N_{k-I} d'autre part, liées par des relations du type (23) ou (24), si bien que l'on a :

$$\begin{aligned} \rho_2 &= \frac{M_2}{N_2} = -\frac{I}{(I)} \frac{J_O(2)}{J_I(2)} + \frac{(I)}{2} \frac{J_O(I) - J_2(I)}{J_I(I)} \\ &\quad + \frac{(I)}{4} \frac{J_O(2)}{J_I(2)} \left\{ \frac{J_O(I) - J_2(I)}{J_I(I)} \right\}^2 \\ \rho_0 &= \frac{M_0}{N_0} = \frac{I}{(I)} \frac{J_O(0)}{J_I(0)} - \frac{(I)}{2} \frac{J_O(I) - J_2(I)}{J_I(I)} \\ &\quad - \frac{(I)}{4} \frac{J_O(0)}{J_I(0)} \left\{ \frac{J_O(I) - J_2(I)}{J_I(I)} \right\}^2 \end{aligned}$$

Faire cette approximation c'est admettre implicitement que l'on a :

$$\begin{cases} M_0 P_0(0) \cdot \exp(\pi j \frac{b}{\lambda} \cos i_0 \cos \xi \cdot \sin \xi) - (M_I + N_I) \cdot P_I(I) \cdot \exp \left[\pi j \left(\frac{b}{\lambda} \cos i_I \cos \xi \cdot \sin \xi + \sin^2 \xi \right) \right] = 0 \\ M_2 \cdot P_0(2) \cdot \exp(\pi j \frac{b}{\lambda} \cos i_2 \cos \xi \cdot \sin \xi) + (M_I - N_I) \cdot P_I(I) \cdot \exp \left[\pi j \left(\frac{b}{\lambda} \cos i_I \cos \xi \cdot \sin \xi - \sin^2 \xi \right) \right] = 0 \end{cases}$$

Ecrivons maintenant l'équation du système [22] pour les ordres simultanés 0, I, 2 et avec $t=0$:

$$M_I P_O(I) \cdot \exp\left(\pi j \frac{b}{\lambda} \cos i_1 \cos \xi \cdot \sin \xi\right) - \left\{ (M_2 + N_2) \cdot P_I(2) \cdot \exp \left[\pi j \left(\frac{b}{\lambda} \cos i_2 \cos \xi \cdot \sin \xi + \sin^2 \xi \right) \right] \right\} + \left\{ (M_O - N_O) \cdot P_I(0) \cdot \exp \left[\pi j \left(\frac{b}{\lambda} \cos i_0 \cos \xi \cdot \sin \xi + \sin^2 \xi \right) \right] \right\} = 0$$

Compte tenu des relations ci-dessus, liant (M_O, N_O) et (M_2, N_2) on obtient :

$$M_I \left\{ P_O(I) + (I + \rho_2) \frac{P_I(I) \cdot P_I(2)}{P_O(2)} + (I - \rho_O) \frac{P_I(I) \cdot P_I(0)}{P_O(0)} \right\} = N_I \left\{ (I + \rho_2) \frac{P_I(I) \cdot P_I(2)}{P_O(2)} - (I - \rho_O) \frac{P_I(0) \cdot P_I(I)}{P_O(0)} \right\}$$

Soit finalement :

$$(25) \quad \frac{N_I}{M_I} = \frac{\frac{J_O(I)}{J_I(I)} + \frac{J_I(2)}{J_O(2)} + \frac{J_I(0)}{J_O(0)} + \frac{I}{2} \frac{J_O(I) - J_2(I)}{J_I(I)} \left[\frac{J_I(2)}{J_O(2)} - \frac{J_I(0)}{J_O(0)} \right]}{\frac{J_I(2)}{J_O(2)} - \frac{J_I(0)}{J_O(0)} - \frac{(2)}{I} + \frac{(I)}{2} \frac{J_O(I) - J_2(I)}{J_I(I)} \left[\frac{J_I(2)}{J_O(2)} + \frac{J_I(0)}{J_O(0)} \right] \frac{(1)}{2} \left[\frac{J_O(I) - J_2(I)}{J_I(I)} \right]^2}$$

La relation (25) donne une approximation moins bonne que pour les cas précédents et aura quelque valeur seulement pour les arguments assez faibles.

Vérification expérimentale :

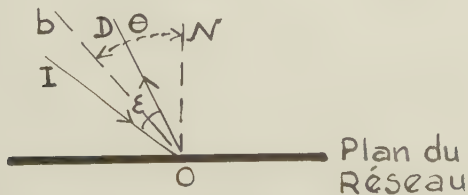
Le principe revient à calculer $\frac{N}{M}$ à l'aide des relations (23), (24) ou (25) suivant les cas, et comme :

$$\begin{aligned} \frac{N}{M} &= \frac{\frac{\lambda}{b} \frac{I}{\cos i_k} \left[E_{//k} \sin i_k + E_{\perp k} \sin i \right]}{E_{//k} \cos i_k + E_{\perp k} \cdot \cos i} \\ &= \frac{\frac{\lambda}{b} \frac{I}{\cos i_k} \left[\sin i_k + \sin i \cdot \frac{E_{\perp k}}{E_{//k}} \right]}{\cos i_k + \cos i \cdot \frac{E_{\perp k}}{E_{//k}}} \end{aligned}$$

On en tire immédiatement :

$$(26) \quad \frac{E_{\perp k}}{E_{//k}} = \frac{\frac{\lambda}{b} \operatorname{tg} i_k - \frac{N}{M} \cos i_k}{\frac{N}{M} \cos i - \frac{\lambda}{b} \frac{\sin i}{\cos i_k}}$$

Le pouvoir réflecteur des réseaux échelettes dans l'ordre un en lumière polarisée avait par ailleurs été étudié au laboratoire [71] et cette étude a été récemment confirmée [72]. Elle a été faite pour un réseau échelette utilisé comme appareil disperseur dans un spectromètre infra-rouge suivant un montage classique Ebert-Fastie. Les caractéristiques de cette utilisation sont résumées sur le schéma ci-contre : ON représente la normale au plan du réseau ; IO la direction du rayon incident ; OD la direction suivant laquelle on observe la lumière diffractée dans l'ordre I ; Ob la bissectrice de l'angle $\widehat{OI, OD}$; θ l'angle $\widehat{ON, Ob}$; on désigne par ξ l'angle $\widehat{OD, OI}$. Dans ces conditions on a :



$$\begin{cases} i = \pi + \theta + \frac{\epsilon}{2} \\ i_I = \theta - \frac{\epsilon}{2} \end{cases}$$

Dans l'expérience réalisée on avait $\epsilon = 18^\circ$ et $\xi = 26^\circ$. Le calcul des courbes théoriques a été effectué pour des valeurs de θ comprises entre 10° et 40° , en cherchant à évaluer le rapport $\frac{E_{\perp k}}{E_{//k}}$,

puis le rapport $\frac{I_{\perp k}}{I_{//k}}$ des intensités diffractées dans l'ordre I.

Lorsque l'angle θ est supérieur à 22° , les ondes électromagnétiques diffractées dans l'ordre I ne peuvent être diffractées en même temps que dans l'ordre 0. Nous employons

la relation (24) (avec $k = I$) pour obtenir $\left\{ \frac{N_I}{M_I} \right\}_I$, puis $\left\{ \frac{E_I}{E_{//I}} \right\}_I$ en portant les valeurs obtenues dans (26) et enfin $\left\{ \frac{I_I}{I_{//I}} \right\}_I = \left\{ \frac{E_I}{E_{//I}} \right\}_I^2$. L'indice I exprime ici que ce calcul correspond à la position "normale" du réseau. Pour la position "retournée", nous avons vu que les arguments des coefficients de Bessel changent de signe, si bien que l'on calcule $\left\{ \frac{N_I}{M_I} \right\}_2$ également à partir de la relation (24), simplement en y changeant le signe des coefficients de Bessel d'ordre impair.

Lorsque θ est inférieur à 22° , il y a de l'énergie diffractée simultanément dans les ordres 0, I, 2 ; c'est donc la relation (25) qu'il nous faut employer pour calculer $\left\{ \frac{N_I}{M_I} \right\}_I$ et la relation (25) avec coefficients de Bessel d'ordre impair changés de signe pour calculer $\left\{ \frac{N_I}{M_I} \right\}_2$.

Les courbes de la figure 9 permettent de comparer les résultats théoriques et expérimentaux. Les plus grosses différences apparaissent dans le domaine où la précision des calculs et des mesures est la plus mauvaise.

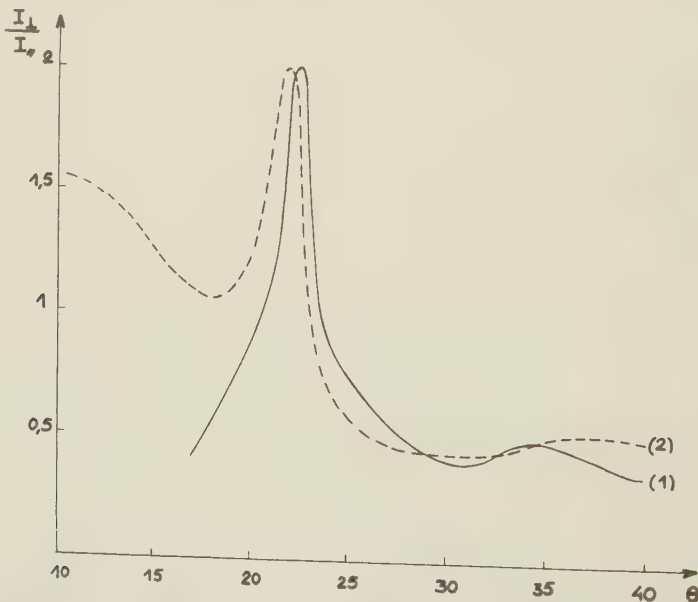
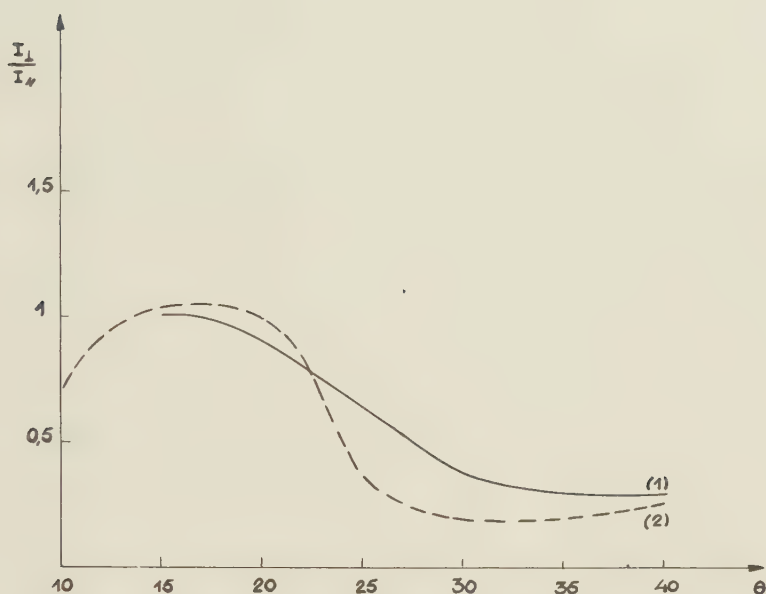


Fig. 9. Effet de polarisation (Ordre 1; Ebert-Fastie) Expérience (1) et théorie (2)
Position "retournée"



- Fig. 9 bis - Effet de polarisation (ordre 1 - Ebert-Fastie). Expérience (1) et théorie (2) . Position "normale"

On constate que dans la position I "normale", $E_{//}$ est presque toujours prédominant.



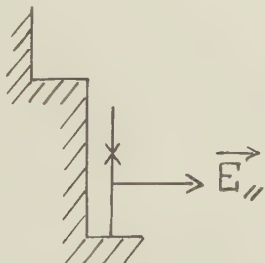
Ceci est normal, car dans le cas limite représenté par la figure ci-contre, et où la longueur d'onde serait telle que :

$$b \cdot \sin \xi = \lambda/2$$

$$\text{Soit ici : } b = \lambda \text{ ou } b/\lambda = 1 \quad (\theta \text{ voisin de } 26^\circ)$$

la paroi "léchée" par le rayon lumineux ne perturbe visiblement pas la propagation de l'onde plane, et le réseau ne rayonne pas d'énergie ailleurs que dans l'ordre I, se comportant pour cet ordre comme un miroir plan parfait. Il n'est pas de même pour l'autre direction de polarisation évidemment.

Dans la position 2 "retournée" on constate le même phénomène lorsqu'on s'approche des longueurs d'onde telles que : $b \cdot \cos \xi = \lambda/2$ ou $\frac{b}{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{3}} \sim 0,578$ ($\theta \sim 64^\circ$) pour les mêmes



raisons exactement. Loin de ces conditions particulières il est normal de constater l'existence d'accidents très importants.

La comparaison entre la théorie et l'expérience est somme toute satisfaisante. En plus des imprécisions ou approximations de fait entachant, ou les calculs, ou les manipulations

il ne faut pas oublier qu'un réseau réel est rarement parfait et il est prouvé [21] que des perturbations importantes sont introduites dans les figures de diffraction par les défauts des réseaux. Enfin rappelons qu'une solution littérale rigoureuse du problème a été donnée et qu'il est certainement possible d'améliorer l'approximation numérique.

UNE VERIFICATION EXPERIMENTALE DE LA POLARISATION DANS L'ORDRE ZERO

Une vérification expérimentale a été faite [70] pour un réseau utilisé dans l'ordre zéro. Pour cette manipulation, l'angle d'incidence est égal à $\pi/4$ en valeur absolue ; l'angle de "blaze" ξ est toujours de 26° . Dans ces conditions, comme nous l'avons montré au début de ce chapitre, pour une longueur d'onde telle que $\lambda/b > 1,707$, l'énergie n'est plus diffractée et se retrouve uniquement dans l'ordre zéro ; en conséquence tous les $E_{//k}$ et $E_{\perp k}$ sont nuls sauf $E_{//0}$ et $E_{\perp 0}$. La relation (22) s'écrit donc :

$$\left\{ E_{//0} \cos i_0 + E_{\perp 0} \cos i + \frac{\lambda}{b} \frac{m}{\cos i_0} (E_{//0} \sin i_0 + E_{\perp 0} \sin i) \right\} P(0) - m = 0$$

Comme b/λ est petit dans ce domaine, il en est de même pour les arguments des coefficients de Bessel ; aussi $P_{-m}(0)$ est pratiquement nul (l'équation ci-dessus est alors une identité) sauf pour $m = 0$. On a alors :

$$E_{//0} \cos i_0 + E_{\perp 0} \cos i = 0$$

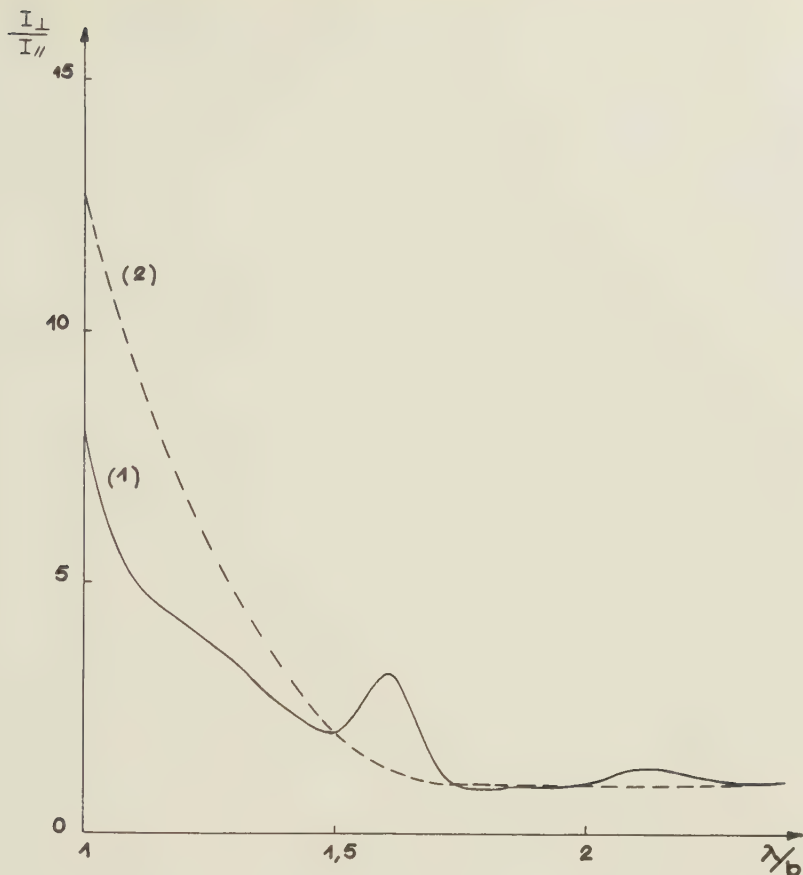
Soit :

$$\frac{E_{\perp 0}}{E_{//0}} = - \frac{\cos i_0}{\cos i} = 1$$

Il n'y a donc pas d'effet de polarisation pour $\lambda/b > 1,707$. Quand $0,853 < \frac{\lambda}{b} < 1,707$, l'énergie est uniquement répartie entre l'ordre zéro et l'ordre un ; c'est donc la relation (23) qu'il nous faut appliquer en y faisant $k = 0$, pour calculer $\left\{ \frac{N_0}{M_0} \right\}_{+1}$. On en déduit :

$$\frac{E_{\perp 0}}{E_{//0}} = \frac{-\frac{\lambda}{b} - \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{N_0}{M_0}}{\frac{\lambda}{b} - \frac{N_0}{M_0} \frac{\sqrt{2}}{2}} \quad \text{et} \quad \frac{I_{\perp 0}}{I_{//0}} = \left(\frac{E_{\perp 0}}{E_{//0}} \right)^2$$

Les courbes de la figure 10 permettent la confrontation entre théorie et expérience. L'accord est très bon pour $\lambda/b > 1,707$ où la polarisation n'existe pratiquement pas, en dehors d'une anomalie pour $\lambda/b \sim 2,1$.



- Fig.10 - Effet de Polarisation dans l'ordre 0
Expérience (1) et théorie (2)

Pour $\lambda/b > 1,707$, les courbes s'écartent l'une de l'autre et la théorie ne parvient pas à rendre compte d'une forte anomalie pour $\lambda/b \sim 1,6$. Le sens de la polarisation ne nous surprend pas, car la surface du réseau apparaît comme "moins tourmentée" pour un vecteur champ électrique parallèle aux traits du réseau : la réflexion "géométrique" s'en trouve alors favorisée. Lorsque toute l'énergie se trouve concentrée dans l'ordre zéro, cet effet préférentiel disparaît naturellement.

B - LE FILTRAGE OPTIQUE DE LA LUMIERE

I - LES ORIGINES DE LA LUMIERE PARASITE

A la base de toute manipulation, la condition essentielle pour le spectroscopiste est d'avoir une lumière rigoureusement monochromatique tombant sur le détecteur. Comme nous l'avons déjà souligné, le domaine de notre étude est caractérisé par une très faible émission de toutes les sources connues. La situation est telle que n'importe quelle partie de l'appareil ou des objets environnants est susceptible d'envoyer sur le récepteur un signal parasite de beaucoup supérieur au signal utile.

Les deux causes principales sont cependant dues : à la lumière de la source elle-même, diffusée ou réfléchiée par les différents organes du spectromètre d'une part, à la superposition des ordres de diffraction pour le réseau disperseur d'autre part.

Les signaux parasites dus à des diffusions ou des réflexions multiples n'ont pas été pour nous d'une grande gêne. Il est d'ailleurs classique de trouver ce type d'inconvénient essentiellement dans les appareils de petites dimensions, où le rayon lumineux se dégage à grand'peine de l'enchevêtrement des différentes montures et autres pièces métalliques. En ce qui concerne notre spectromètre, la séparation en deux parties par des caissons était déjà une garantie d'élimination de la lumière diffuse ; les grandes distances séparant les miroirs permettaient par ailleurs des zones de dégagement suffisantes pour éviter les réflexions multiples. Il était cependant indispensable de s'en assurer par une série de vérifications expérimentales appropriées. C'est ce que nous avons fait, en remplaçant successivement toutes les pièces optiques de l'appareil par un matériau parfaitement absorbant ; (plusieurs couches de tissu noir) nous avons constaté chaque fois l'existence d'un signal nul sur le récepteur. Ces manipulations ont été faites avec les caissons ouverts ou fermés, car il n'est pas inutile de rappeler, que même peintes en noir, les parois internes de l'appareil peuvent se comporter comme des miroirs parfaits pour des ondes électromagnétiques supérieures à 300 microns. Le problème de la superposition des ordres de diffraction peut être résolu par un choix judicieux du domaine d'utilisation pour le réseau disperseur, lié à l'emploi d'un certain nombre de "filtres".

II - CHOIX DU DOMAINE D'ETUDE

Nous pensons qu'ici, il n'est pas nécessaire de tenir compte des effets de polarisation dus aux réseaux. D'une part le travail s'effectue en lumière naturelle et d'autre part l'approximation des ondes scalaires permet des investigations très fécondes. C'est donc à la figure 8 de la première partie de ce chapitre que nous nous reporterons. Elle représente la variation du facteur de réflexion en fonction de λ/b , pour un réseau échellette utilisé dans un montage de Littrow. Les deux courbes correspondantes présentent un caractère commun très particulier et très intéressant : elles sont essentiellement dissymétriques autour d'un maximum absolu pour λ/b voisin de 0,8. La chute presque brutale entre $\frac{\lambda}{b} = 0,8$ et $\frac{\lambda}{b} = 0,5$ impose pratiquement les meilleures conditions de travail : en éliminant par un filtrage approprié toutes les radiations de longueur d'onde telle que $\frac{\lambda}{b} < 0,8$, on se prive dans l'ordre I d'un domaine d'étude relativement peu étendu au profit d'un autre beaucoup plus large, depuis $\frac{\lambda}{b} = 0,8$ jusque $\frac{\lambda}{b} = 1,6$ avec une lumière rigoureusement pure, et même sensiblement au-delà avec un faible pourcentage d'énergie parasite.

L'application au cas particulier de notre travail est immédiat : avec le réseau de période $b = 380$ microns nous avons exploré un domaine spectral s'étendant de 300 microns à 640 microns ; avec le réseau de période $b = 750$ microns l'étude s'est faite depuis 600 microns jusque 1300 microns environ.

III - ELIMINATION DES ORDRES SUPERIEURS

Nous voulons, nous venons de le dire, éliminer toutes les radiations de longueur d'onde telle que $\frac{\lambda}{b} < 0,8$, à seule fin d'éviter leur superposition au signal utile, par diffraction dans les ordres 2, 3 ... etc. Comme ces "petites" longueurs d'onde sont émises par la source avec une puissance beaucoup plus importante que celles qui nous intéressent, il faudra, cela est bien évident, accumuler toutes sortes de dispositifs de filtrage en cascade. En effet, si l'on admet une loi d'émission pour la lampe à vapeur de mercure sensiblement comparable à celle d'un corps noir, nous verrons ultérieurement que la brillance varie approximativement comme le carré de la fréquence émise. Ceci signifie que l'énergie radiante de la source utilisée est à peu près 10^6 fois moins élevée aux environs de 1000 microns que dans le domaine de 1 micron ; en d'autres termes, un dispositif de filtrage tel que la totalité des grandes longueurs d'onde soit transmise et laissant passer seulement la millionième partie des hautes fréquences, serait, on le voit, absolument inefficace. Laisser parvenir sur le récepteur moins que la centmillionième partie de l'énergie émise pour un certain domaine sans amputer celle correspondant à un autre, n'était pas, a priori, un problème simple à solutionner. Là encore, les propriétés des réseaux échelettes nous ont été d'une très grande utilité. A cet égard, l'examen des figures 3 et 5, dans la première partie de ce chapitre, est d'un enseignement profitable. On y voit représenté, le facteur de réflexion en fonction de λ/b pour un réseau échelette employé soit avec le plan de section principale perpendiculaire au plan d'incidence, soit avec le plan de section principale parallèle au plan d'incidence. Il est évident que nous avons là à notre disposition un dispositif de filtrage extrêmement intéressant, comportant une zone de transmission totale et un domaine de coupure relativement peu étendu. A cet égard, on peut remarquer que le réseau utilisé avec les traits horizontaux est préférable, en ce sens que le domaine de transmission partielle est beaucoup plus étroit que pour l'autre position ; de plus, pour une même période du réseau, le pallier de transmission est abaissé vers les petites longueurs d'onde, si bien que pour un domaine déterminé, on peut utiliser des réseaux à traits moins serrés, donc d'exécution moins difficile. Comme conséquence directe de cette propriété, nous avons, dans notre spectromètre, remplacé les miroirs M_3 et M_5 par des réseaux échelettes, leurs plans de section principale étant perpendiculaires au plan d'incidence. Dans le domaine de 300 à 640 microns les périodes de ces réseaux sont respectivement de 350 et 350 microns ; dans le domaine de 600 à 1300 microns, elles sont de 350 à 700 microns. Nous éliminons ainsi, presque totalement le domaine des ondes "moyennes", c'est à dire approximativement comprises entre 80 et 300 microns. Pour supprimer les radiations de longueur d'onde inférieure à 80 microns nous avons utilisé un certain nombre de procédés maintenant classiques. Tout d'abord, le miroir plan M_I du prémonochromateur est remplacé par un miroir dépoli dont le rôle est de diffuser, hors du trajet optique normal, une partie importante de cette énergie indésirable. Ensuite, les ouvertures des caissons, disposées sur le chemin du rayon lumineux, sont obstruées par une feuille, de 0,5 centimètre d'épaisseur, en mousse de polystyrène ou "isopor" ; cette matière, qui est un plastique hautement polymérisé, est obtenu par insufflation d'air dans une solution du produit ; le résultat donne un solide blanc, constitué d'une multitude de petites alvéoles, et qui est par ailleurs un excellent isolant thermique. L'effet de "l'isopor" est

double : en premier lieu, sa constitution alvéolaire complète et corrige l'action du miroir dépoli ; ensuite, comme toutes les matières plastiques, il absorbe une grande partie de l'infra-rouge proche et moyen, tout en étant totalement transparent dans l'infra-rouge lointain, comme nous le verrons ultérieurement. Une série d'essais permet de doser l'épaisseur d'isopor à employer dans chaque domaine particulier. Enfin, juste devant le récepteur, nous avons placé une lame de silice fondue ayant un millimètre d'épaisseur, et recouverte de noir de fumée obtenu par combustion incomplète de camphre. La silice fondue absorbe pratiquement toutes les radiations de longueur d'onde inférieure à 80 microns ; le noir de fumée, dosé en quantité jusqu'à disparition du filament de tungstène d'une lampe à incandescence, absorbe évidemment tout le visible et complète le filtrage précédent ; ce dernier dispositif assure en outre une protection efficace du récepteur contre les flux lumineux intempestifs et incontrôlés qui sont toujours susceptibles de parvenir jusqu'à lui. Toutes ces précautions étant prises, il faut évidemment s'assurer de leur efficacité : la lumière excitant le récepteur est-elle, dans ces conditions, rigoureusement monochromatique ? On peut affirmer, et cela se conçoit, qu'il n'existe aucun critère absolu du monochromatisme de la lumière et en fait il existe toujours un pourcentage plus ou moins élevé d'énergie parasite. Quelques tests expérimentaux doivent nous montrer si ce pourcentage est acceptable pour de bonnes conditions de travail. Le plus sûr et le plus élémentaire consiste à se référer aux spectres d'absorption connus. Ici l'étude des spectres de rotation pure pour la vapeur d'eau présente un très grand nombre de raies de rotation dans l'infra-rouge lointain et ces raies deviennent de moins en moins serrées vers les basses fréquences. Nous avons en fait observé expérimentalement toutes les raies de rotation prévues par la théorie dans notre domaine d'investigation, et nous n'avons pas obtenu celles qui auraient correspondu à des radiations parasites venues des ordres 2, 3, ... du réseau ; ce premier test à lui seul est déjà très encourageant.

Nous l'avons complété par l'étude du spectre d'absorption de l'ammoniac gazeux. Ce dernier corps, présente on le sait, des raies d'absorption très intenses : nous avons effectivement obtenu une absorption totale aux environs de 520 microns et aucune raie dans le reste du spectre, qui aurait pu correspondre à la lumière non monochromatique. Pour nous assurer de l'inexistence des radiations correspondant aux longueurs d'onde inférieures à 30, 35 microns, nous avons constaté qu'un échantillon de 1 mm d'épaisseur en bromure de potassium supprimait le signal tombant normalement sur le récepteur. Enfin nous avons surajouté volontairement des filtres en augmentant par exemple l'épaisseur d'isopor ou de silice, ou en mettant un réseau filtre supplémentaire ou de pas différent : chaque fois nous avons constaté que le spectre correspondant à la vapeur d'eau atmosphérique n'était pas modifié. Ces différentes manipulations ne sont certes absolument pas quantitatives, mais elles permettent cependant d'évaluer à quelques unités pour cent seulement le taux de non-monochromatisme pour la lumière tombant sur le récepteur.

IV - LES REGLAGES OPTIQUES

Le problème du réglage optique pour le spectromètre est une opération théoriquement élémentaire, mais qui peut en pratique prendre beaucoup de temps. Nous n'en dirons que quelques mots. La manipulation s'effectue en deux temps ; tout d'abord, nous opérons dans le visible, le ré-

cepteur étant aveuglé, tous les filtres supprimés et les réseaux remplacés par des miroirs. Cette première approximation effectuée, on constitue le spectromètre dans son état normal de marche et on agit sur la position du récepteur ainsi que sur les vis de réglage du miroir elliptique M_7 , de manière à recevoir sur l'enregistreur, à travers le récepteur et l'électronique, la plus grande élongation possible. Cette seconde partie du réglage optique s'effectue, soit dans l'ordre zéro pour le réseau disperseur (avec un certain nombre de filtres par absorption sur le trajet optique), soit dans le "blaze" pour l'ordre un lorsque le signal transmis est suffisant.

La suite du travail consistera à utiliser rationnellement l'onde monochromatique ainsi produite.

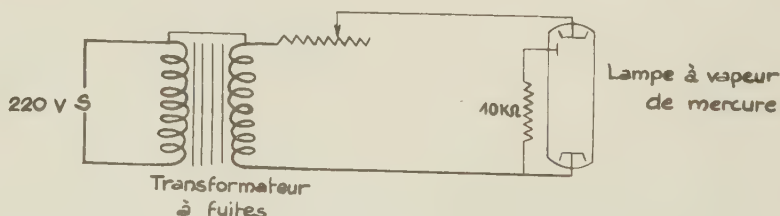
Chapitre III -

Les techniques expérimentales employées

Nous allons dans ce chapitre passer en revue les différentes parties du spectromètre et montrer pour chacune d'elles comment nous avons pu trouver une solution aux problèmes qui se posaient. Nous traiterons ici également de la réalisation de quelques accessoires dont nous avons eu besoin. Cependant l'étude du récepteur et de la partie électronique sera réservée, car son importance justifie que l'on consacre à cet effet un chapitre spécial.

I) LA SOURCE DE RADIATION

Nous avons vu au chapitre premier qu'il s'agissait d'une lampe à vapeur de mercure, haute pression. On peut se demander comment il se fait que l'arc au mercure émette un spectre continu d'aussi basse fréquence. En fait il semble bien que l'émission ainsi constatée soit d'origine purement thermique. Il est de même possible de supposer que l'enveloppe de silice fondue, portée elle-même à une température presque aussi élevée que celle de l'arc, entre pour une part non négligeable dans l'énergie lumineuse émise. L'argument le plus simple et aussi le plus probant appuyant cette hypothèse découle du fait suivant : lorsqu'on utilise des fentes d'entrée et de sortie ayant 20 mm de largeur dans une région déterminée du spectre (800 microns par exemple) on obtient une énergie à peu près deux fois plus élevée que si on utilise des fentes de 12 mm ; or, l'arc à mercure, comme son image formée sur la fente d'entrée n'a que 7 mm de largeur. On doit donc admettre que l'arc proprement dit est entouré d'une sorte de "halo" moins brillant que la partie centrale, mais capable toutefois d'émettre de l'infra-rouge entre 300 microns et 1300 microns. Il n'est pas absurde a priori de penser que l'enveloppe de silice participe à ce "halo".



- Fig.1_ Alimentation de la source

La lampe à vapeur de mercure est alimentée à partir du secteur 220 volts, à travers un auto-transformateur à fuite (fig. I). Le secondaire est relié en direct aux deux électrodes de fonctionnement placées à chaque extrémité de la lampe ; une électrode d'amorçage destinée à faciliter la vaporisation d'une partie mercure rejoint le transformateur à travers une résistance de 10.000 ohms. Un rhéostat permet d'ajuster le courant et de lui donner la valeur 3,2 ampères prévue par le constructeur.

Nous avons vérifié, afin d'avoir de réelles garanties en ce qui concerne la stabilité d'émission, que les variations du secteur étaient pratiquement sans action sur la brillance de la lampe. Pour ce faire, nous avons alimenté l'auto-transformateur à travers un alternostat. Nous avons pu constater que des variations de la tension d'alimentation inférieures ou égales à 30 volts aussi bien par défaut que par excès, avaient des répercussions plus petites que 2 % sur la valeur du signal infra-rouge reçu. Pour les variations extrêmement rapides de la tension, l'effet qui en résultait était même absolument imperceptible. Ce phénomène n'a évidemment rien de surprenant car on connaît les vertus stabilisatrices d'un arc électrique.

L'existence d'une telle source à l'intérieur du spectromètre ne peut en tout cas que conduire à une élévation assez rapide de la température de l'enceinte. Ce problème est assez facilement résolu, en enfermant la lampe dans une enveloppe métallique à double paroi dans laquelle une circulation d'eau assure le refroidissement nécessaire. Une "fenêtre" percée dans cette enveloppe permet le passage du faisceau lumineux. La circulation d'eau est assurée de façon étanche par des tubes en polyvinyle ; la sortie du spectromètre s'effectue par deux ajutages fixés dans le plancher de l'appareil. L'étanchéité est complétée par une couche de vernis glyptal.

2) LES MIROIRS -

Les miroirs M_2 , M_4 , M_6 ainsi que les miroirs utilisés pour les réglages optiques de l'appareil sont en verre et surfacés à quelques franges visibles près. Ils sont ensuite aluminés par évaporation sous vide. Nous avons obtenu une bonne rigidité en donnant aux miroirs une épaisseur égale au 1/10 de leurs plus grandes dimensions. Les grandes qualités optiques présentées par ces miroirs ne sont d'ailleurs pas absolument indispensables. Il faut se souvenir, que la règle du défaut de surfacage inférieure au quart de la longueur d'onde, si elle est extrêmement délicate à suivre dans le visible, devient relativement aisée dans l'infra-rouge lointain et en particulier pour des longueurs d'onde de l'ordre du demi-millimètre. Ainsi le miroir elliptique M_7 n'est-il pas de l'optique de précision et cependant il remplit convenablement son rôle dans la région où nous travaillons.

Nous avons vu au chapitre précédent que le miroir M_1 est remplacé par un miroir dépoli, dont nous avons décrit l'utilité. Ce miroir est obtenu à partir d'un verre plan parfaitement poli et surfacé. Le dépolissage se fait à l'aide d'un émeri blanc qui creuse des petits trous dans la surface. Suivant la grosseur des grains d'émeri employés, on peut faire varier dans une certaine mesure la région du spectre diffusée. Dans le cas présent, le diamètre des trous (observés au microscope) peut varier entre 25 et 35 microns ; la valeur moyenne est environ égale à 30 microns.

3) LES RESEAUX -

Le grand réseau disperseur de pas $b = 380$ microns utilisé dans la région spectrale de 300 à 640 microns nous a été obligeamment prêté par Monsieur Jean Lecomte. Nous lui remercions ici notre profonde gratitude. Les autres réseaux ont été tracés au laboratoire, en utilisant un certain nombre de techniques différentes que nous allons décrire.

Il faut dans tous les cas réussir le tracé, en assurant à la fois la régularité la plus rigoureuse dans la distance séparant les sillons, le parfait poli des surfaces de coupe et la netteté irréprochable des arêtes. D'un point de vue technique il faut donc disposer d'un outil de coupe capable de conserver ses qualités pendant tout le tracé, et d'autre part, on doit pouvoir contrôler exactement le déplacement.

Nous avons employé à cet effet, un étau-limeur. La plaque métallique destinée à devenir un réseau est fixée solidement dans l'étau du tablier. L'outil utilisé est muni d'une pastille de carbure métallique. Les déplacements du charriot porte-outil sont mesurés à l'aide d'un comparateur fixé à l'appareil. Nous avons pu, à l'aide de ce dispositif, tracer des réseaux dont nous garantissons la régularité à 5 microns près environ, ce qui représente une précision de 1 ou 2%. Le profil de l'outil et sa position sur le charriot définissent automatiquement l'inclinaison des deux systèmes de facettes constituant le réseau échelle. Les plus beaux réseaux ont été obtenus de la manière suivante : on trace un sillon par passes successives, puis de la même façon on trace le sillon suivant ; on revient ensuite au sillon précédent où on enlève généralement un mince copeau métallique correspondant à l'écrasement du profil au cours de l'effort de coupe. Les petits réseaux filtres qui comportaient au maximum 250 sillons ont été réalisés directement dans des plaques de laiton. Ce procédé ne peut plus être utilisé lorsqu'il s'agit d'un grand réseau, car alors la coupe de l'outil se détériore avant la fin du travail. Pour le grand réseau disperseur de pas $b = 750 \mu$ qui nous permet de travailler depuis 600μ jusqu'à 1300μ , nous avons tracé le réseau dans un alliage équi-partie de plomb et d'étain coulé sur une plaque de laiton assurant la rigidité. Cette méthode fournit des réseaux de très bonne qualité, quoique fragiles. La difficulté essentielle consiste à obtenir un coulage parfait, qui laisse à la solidification un ensemble homogène, sans lacunes. Il faut pour cela opérer dans des conditions rigoureuses de propreté : le plomb et l'étain utilisés doivent être des produits R.P. et la surface du laiton doit être soigneusement décapée et dégraissée. L'ensemble doit être préchauffé avant le coulage jusqu'à la température de fusion du mélange rendu homogène, et l'on doit veiller ensuite à ce que le refroidissement se fasse le plus lentement possible. Malgré toutes ces précautions il n'est pas rare que l'on soit contraint de recommencer plusieurs fois cette opération avant d'obtenir quelque chose de parfait ; en ce qui concerne notre grand réseau, il ne nous a pas fallu moins de sept coulées successives avant de pouvoir commencer le tracé.

4) LA ROTATION DU RESEAU -

Le balayage de la zone spectrale étudiée est obtenu par une rotation du réseau sur une zone angulaire d'une quarantaine de degrés. Si l'on veut que l'appareil soit fidèle, il faut initialement que le mouvement du réseau soit d'une extrême régularité et absolument reproductible. On doit éviter autant que faire se peut un excès de dureté sans pour cela tolérer un jeu trop grand.

Le réseau est fixé rigidement contre un support vertical lequel est maintenu à l'aide de vis sur une plateforme horizontale très lourde et très épaisse munie de trois roulements à aiguilles. L'ensemble est posé sur un chemin de roulements ajusté et rendu solidaire de ce dernier par l'axe. Un trépied maintient le tout sur le spectromètre. Le mouvement de rotation de la plateforme donc du réseau est obtenu par tirage tangentiel à l'aide d'une tige filetée avec précision qui est actionnée par un petit moteur SAPMI. Un tour du moteur fait avancer la tige filetée de 0,75 mm ce qui correspond pour le réseau à une rotation de 10 minutes d'arc environ. Pour les spectres de résolution moyenne, avec des fentes supérieures ou égales à 15 mm, nous avons utilisé un moteur dont la vitesse est de 1 tour en deux minutes ; la région spectrale est ainsi balayée en un peu plus de quatre heures. Avec des fentes inférieures à 10 mm, la vitesse du moteur utilisé est de 1 tour en 10 minutes : le spectre est obtenu en 22 heures. Dans les mêmes conditions, des spectres obtenus en 13 heures sont tout aussi satisfaisants. Tous ces moteurs sont à double sens de rotation et un dispositif d'inversion, solidaire de la plate-forme, permet un retour automatique du réseau quand il parvient à une extrémité du spectre. Les liaisons mécaniques entre le moteur, la tige filetée et la plate-forme sont assurées par des cardans. Un disque muni d'un contact en pointe, métallique, solidaire de l'axe du moteur permet d'envoyer des "Top" à intervalles réguliers en même temps que l'enregistrement du spectre, ce qui permet de jalonner convenablement ce dernier. Ce dispositif très simple (cardans, disque à pointe, plate-forme à roulement) avait déjà été utilisé avec avantage. [9]

5) ETALONNAGE DU SPECTROMETRE -

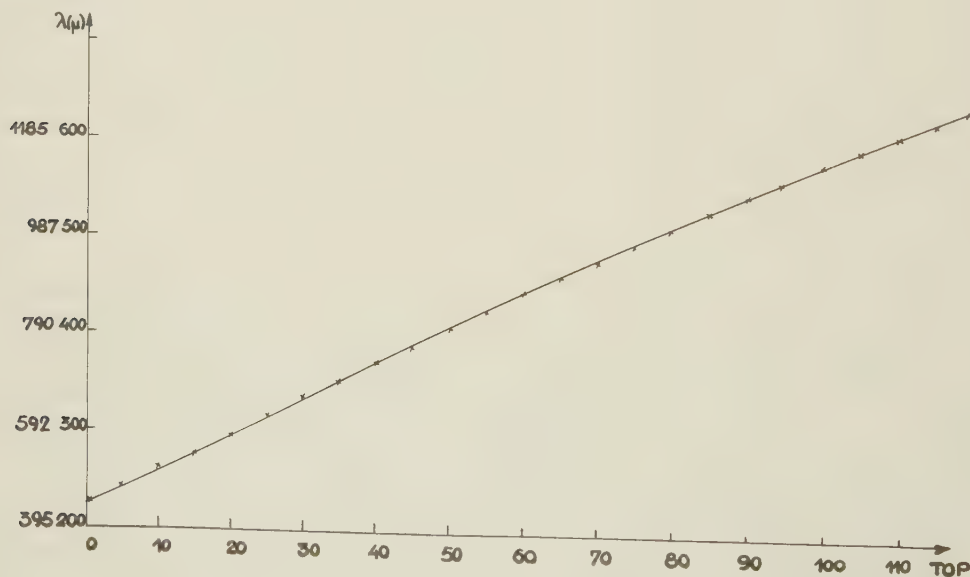
Lorsqu'il s'agit d'étalonner un spectromètre dans le visible ou même l'infra-rouge jusque vers 50 microns, l'expérimentateur n'a en général que peu de difficultés à résoudre. Ces domaines sont en effet peuplés d'un nombre assez élevé de bandes d'absorption maintenant déterminées avec une grande précision et il suffit de s'y reporter. Pour le spectroscopiste des basses fréquences, le problème est quelque peu complexe. En effet, les régions qui nous intéressent sont peu ou pas explorées. Les résultats épars dans la littérature sont en général remis en question par les progrès de la technique et il convient toujours de les utiliser avec la plus grande prudence. (Il ne s'agit ici ni du spectre de la vapeur d'eau ni de celui de l'ammoniac.)

D'un point de vue purement pratique, l'étalonnage consiste à attribuer une longueur d'onde à chaque "top" tracé sur l'enregistrement du spectre. Nous avons finalement utilisé trois possibilités qui s'offraient à nous : les bandes de rotation pure de la vapeur d'eau atmosphérique déjà observées avec suffisamment de précision [7] [8] [22], les bandes théoriques calculées pour ce même spectre de rotation, et enfin un étalonnage absolu à partir de la rotation du réseau.

L'étalonnage absolu s'effectue en remplaçant le réseau par un miroir de façon à former exactement l'image de la fente d'entrée sur la fente de sortie ; on repère ainsi exactement la position correspondant à l'ordre zéro. Ensuite par une méthode de Poggendorf, on mesure à partir de cette position, les angles de rotation nécessaires pour passer d'un "top" au "top" suivant. Les longueurs d'onde correspondantes sont alors calculées par la formule du réseau utilisé en Littrow

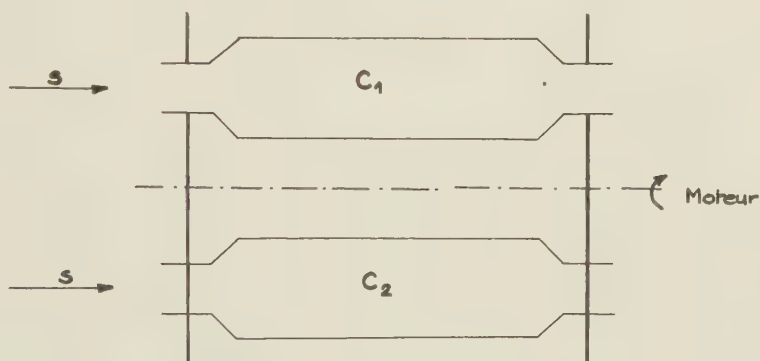
$$2 b \sin \theta = \lambda \text{ (pour l'ordre I)}$$

où b est le pas du réseau, θ l'angle de rotation à partir de l'ordre zéro, λ la longueur d'onde. Le levier optique que nous avons utilisé au cours de cette opération mesurait plusieurs mètres ce qui autorisait une précision dans la détermination des longueurs d'onde meilleure que 1%. Pour tracer la courbe d'étalonnage (fig. 2) il faut de plus, tenir compte de la constante de temps qui décale d'une quantité constante l'ensemble des longueurs d'onde par rapport à l'ensemble des "top". La rotation du réseau dans le cas de notre montage est une fonction compliquée de θ et on ne peut éviter la méthode de Poggendorf.



- Fig. 2 - Courbe d'étalonnage du spectromètre

La vapeur d'eau atmosphérique, si elle se montre très utile pour corroborer l'étalonnage d'un spectromètre, ne tarde pas, par ses nombreuses raies de rotation, à présenter de sérieux inconvénients lorsqu'il s'agit de passer à l'étude d'autres composés. Cet état de choses devient même catastrophique quand la zone d'absorption devient large et intense comme c'est le cas aux environs de 550 microns. L'énergie résiduelle est alors pratiquement inexistante : le problème se pose d'y remédier en éliminant la vapeur d'eau à l'intérieur du spectromètre. La méthode devenue classique et certainement la plus rentable, quant à l'efficacité et la rapidité, consiste à travailler sous vide. Malheureusement ceci nécessite l'utilisation d'un matériel important et comporte l'obligation de construire des caissons capables de tenir le vide. Nous avons du renoncer à cette façon d'opérer et nous contenter d'éliminer la vapeur d'eau par simple desséchage de l'atmosphère du spectromètre à l'aide d'absorbants chimiques. Les résultats, sans être aussi spectaculaires que ceux obtenus à l'aide de spectromètres à vide, permettent cependant de diminuer considérablement le spectre de la vapeur d'eau. La figure 3 représente schématiquement

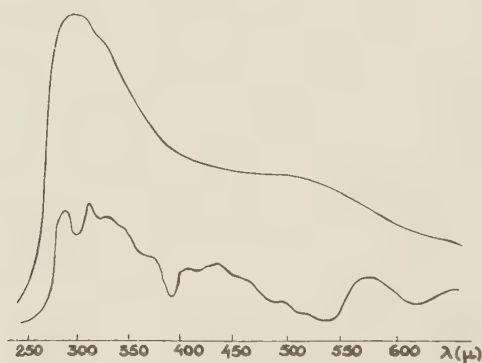


- Fig.3 - Principe du dispositif de desséchage

ment le dispositif que nous avons utilisé pour parvenir à ce desséchage. Cette façon de procéder donne par ailleurs une certaine autonomie à chaque partie de l'appareil, chose particulièrement heureuse lorsqu'il s'agit de pallier aux nombreux incidents techniques qui enraillent la carrière d'un spectromètre. C_1 et C_2 sont deux colonnes en pyrex, contenant l'une du gel de silice, l'autre du perchlorate de magnésium ou de l'anhydride phosphorique. Pendant douze heures l'atmosphère des caissons est forcée par une soufflerie à travers le tube C_1 , C_2 étant obturé aux deux extrémités ; puis le moteur M permet de fermer C_1 , tout en ouvrant C_2 , la soufflerie S alimente alors le tube C_2 pendant douze heures encore. Ce système d'ouverture et de fermeture simultanées sur deux desséchants successifs permet d'une part de garantir l'action de surface de P_2O_5 en éliminant la plus grosse partie de l'eau à l'aide d'un pré-desséchage sur le gel de silice, et empêche d'autre part que ce dernier se régénère en présence d'un desséchant plus actif. Les deux caissons sont fermés au niveau du faisceau infra-rouge par des fenêtres en polystyrène dont nous avons vu par ailleurs l'efficacité en tant que filtre optique. Chaque fois que nous devons changer l'échantillon, les deux caissons étant séparément étanches, seul l'intervalle qui les sépare doit être desséché de nouveau ; cette opération s'effectue à l'aide d'anhydride phosphorique.

A l'intérieur des caissons, le perchlorate de magnésium est préférable au P_2O_5 car ce dernier est très pulvérulent. La soufflerie en projette des parcelles dans tout le spectromètre et son emploi nécessite la pose de filtres et autres grilles protectrices.

Les sorties des fils destinés à alimenter la soufflerie et le moteur manoeuvrant les "robinets", se font à l'aide de perles de verre. La figure 4 montre l'efficacité du desséchage.



- Fig.4 - Effet du desséchage

7) CONSTRUCTION D'UNE CUVE A LIQUIDE -

Nous avons du, comme nous le verrons, utiliser une cuve à liquide capable de contenir des solvants organiques comme le tétrachlorure de carbone sous une épaisseur approximativement égale à un millimètre.

Nous l'avons réalisée à l'aide de deux plaques en laiton percées de fenêtres carrées de 20 mm x 20 mm. La cale d'épaisseur est également en laiton et les parois de la cuve sont en rilsan de 5/100 mm d'épaisseur. Nous avons rencontré quelques difficultés pour assurer l'étanchéité et nous n'avons obtenu un résultat satisfaisant que grâce à l'emploi d'un ciment au silicate.

Chapitre IV -

LE RECEPTEUR - LA PARTIE ELECTRONIQUE

Le spectromètre construit et capable de donner un faisceau monochromatique, le problème le plus délicat demeure : mesurer l'intensité de ce faisceau. Le but de ce chapitre est de décrire le détecteur pneumatique utilisé à cet effet ainsi que les méthodes d'amplification et d'enregistrement qui se sont avérées nécessaires.

I) DESCRIPTION ET FONCTIONNEMENT DU DETECTEUR PNEUMATIQUE -

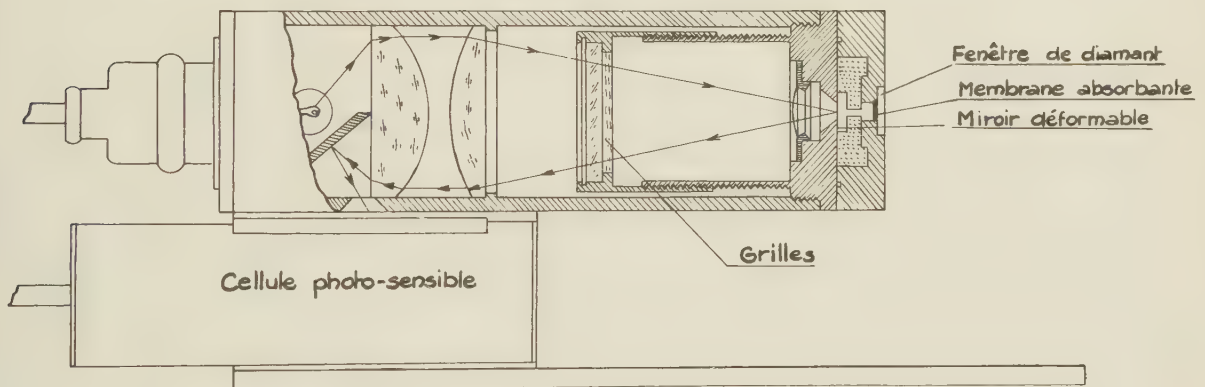


Fig.1 - Schéma du récepteur (échelle 1)

Le schéma de la figure I représente les parties essentielles d'un détecteur pneumatique. Le principe du fonctionnement d'un tel détecteur est à la fois simple et ingénieux. Une chambre cylindrique de 3 mm de diamètre et 2 mm de hauteur contient un petit volume de gaz dont la chaleur spécifique est assez faible, comme l'argon, le xénon ou l'hélium. Cette chambre est fermée à l'avant par un mince film de collodion rendu absorbant après métallisation partielle, et à l'arrière par une seconde membrane complètement aluminée vers l'extérieur et formant un miroir aussi parfait que possible. L'ensemble est environné d'une atmosphère du même gaz que celui contenu dans la chambre de façon à éviter les déformations des membranes dues aux variations de température ou de pression extérieures. Les radiations infra-rouge fournies par le spectromètre

tombent, à travers une fenêtre de diamant, sur la membrane absorbante. Cette dernière a une très faible capacité thermique et, très rapidement, elle chauffe le gaz avec lequel elle est en contact. Une variation de température du gaz de la chambre produit une variation de pression et la membrane réfléchissante se déforme. La lumière fournie par une petite lampe à incandescence est concentrée sur cette membrane réfléchissante. Sur le trajet optique est placée une "grille" formée par un réseau plan de bandes opaques et transparentes alternées. Une lentille plan convexe, placée entre la grille et la membrane réfléchissante, agit de telle sorte qu'en l'absence de toute déformation pour la membrane réfléchissante, une image de la grille se forme dans le plan de la grille avec un grandissement égal à un. En définitive, la lumière de la petite lampe traverse un système de deux lentilles, la grille, son image, le ménisque plan-convexe, se réfléchit sur la membrane et retransverse les mêmes éléments pour venir tomber sur une cellule photoélectrique. Quand la membrane réfléchissante se déforme, comme nous l'avons dit, l'image de la grille se modifie en position, forme, et grandissement, si bien que l'énergie tombant sur la cellule photoélectrique varie en fonction de ces déformations, c'est à dire en fin de compte en fonction des radiations infra-rouges tombant sur la cible du détecteur. Nous disposons là en quelque sorte d'un système d'amplification optique et c'est du courant de la cellule que s'empare ultérieurement l'électronique.

D'un point de vue purement pratique, la lampe, la cellule photoélectrique et le condensateur se trouvent montés solidairement à une extrémité d'un tube métallique comme l'indique la figure ; seule la lampe a une position variable. La tête du détecteur comportant la chambre, les réservoirs de gaz et le ménisque, se fixe par un filetage à l'autre extrémité de ce tube. La grille est solidaire d'un support cylindrique qui se visse sur la tête et peut être atteint de l'extérieur grâce à deux ouvertures pratiquées dans le fût. Nous verrons plus loin comment procéder aux différents réglages.

En fait l'explication que nous donnons du fonctionnement du détecteur est un peu simpliste et ne permet pas d'apprécier tous les avantages de ce dispositif. En effet, la lumière passant à travers la grille, qui constitue un réseau plan, se diffracte pour donner un système de franges non localisées, parallèles aux traits de la grille (diffraction de Fresnel) ; si l'image optique de la grille fait un angle θ pas trop grand avec cette dernière, nous aurons un second système de franges, incliné de l'angle θ par rapport au premier. Le résultat est représenté sur la figure Ibis a. On voit nettement apparaître des zones d'obscurité et des zones d'éclairement maximum, formant un "pseudo-système de franges", perpendiculaire à celui que donnerait un réseau seul, et avec un "pseudo interfrange" I beaucoup plus grand. Le schéma de la figure Ibis b permet de calculer I en fonction de l'interfrange initial, pour le cas particulier où les deux systèmes super-

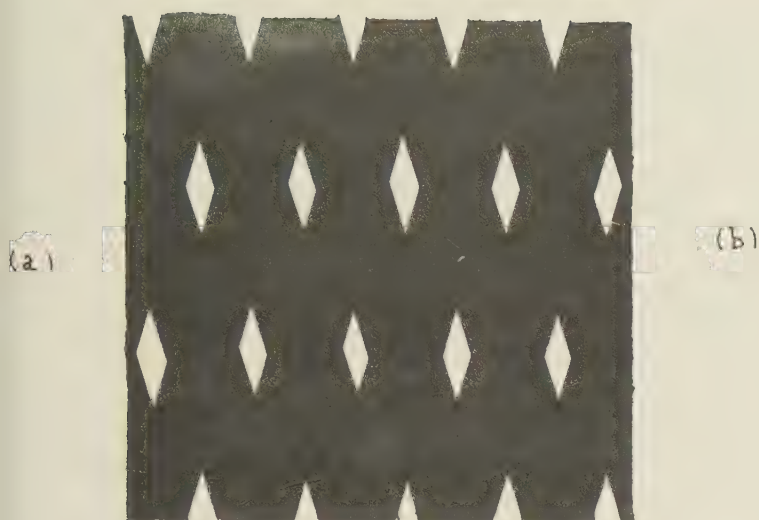


Fig 1 bis

posés sont identiques ; on trouve

$$I = \frac{i}{2 \sin \theta / 2} = \frac{i}{\theta}$$

Pour deux réseaux quasi-parallèles, on obtient donc des franges très larges. De plus, si b est la période des réseaux superposés, on a :

$$i = \frac{\lambda}{b} \text{ , donc } I = \frac{\lambda}{b \theta}$$

A une déformation db d'un réseau, correspondant une variation dI telle que :

$$dI = - \frac{\lambda}{b^2} \cdot \frac{db}{\theta}$$

c'est à dire très importante. En conclusion, ce dispositif permet d'augmenter considérablement les déformations subies par l'image de la grille, et par conséquent de rendre plus sensibles les variations d'éclairement pour la cellule photoélectrique. L'ensemble constitue donc un véritable "amplificateur optique" du signal infra-rouge tombant sur le détecteur. La formule donnant l'interfrange et que nous avons obtenue géométriquement, se retrouve facilement par les lois de la diffraction. Avec les conventions du Chapitre II (théorie des réseaux), l'intensité diffractée par un réseau plan, dans le cas le plus général, peut s'écrire :

$$I = I_0 \left\{ \frac{\sin \left[\frac{\pi a}{\lambda} (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_1) \right]}{\frac{\pi a}{\lambda} (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_1)} \right\}^2 \left\{ \frac{\sin \left[\frac{N \pi b}{\lambda} (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_1) \right]}{\sin \left[\frac{\pi b}{\lambda} (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_1) \right]} \right\}^2$$

Plaçons nous dans le cas particulier d'une incidence normale :

$$I = I_0 \left\{ \frac{\sin \left(\frac{\pi a}{\lambda} \cos \alpha_2 \right)}{\frac{\pi a}{\lambda} \cos \alpha_2} \right\}^2 \left\{ \frac{\sin \left(\frac{N \pi b}{\lambda} \cos \alpha_2 \right)}{\sin \left(\frac{\pi b}{\lambda} \cos \alpha_2 \right)} \right\}^2$$

Le centre des franges brillantes est alors donné par :

$$b \cos \alpha_2 = k \lambda$$

Si nous considérons un deuxième réseau, coplanaire au premier, mais incliné d'un angle θ , les rayons diffractés seront repérés par les angles α'_2 et β'_2 dans son propre système d'axes et par les angles α''_2 et β''_2 dans le système d'axes du premier réseau. Les deux systèmes d'axes se déduisent l'un de l'autre par une rotation d'axe Oz et d'angle θ

On a donc :

$$\begin{aligned}\cos \beta''_2 &= \cos \beta'_2 \cdot \cos \theta + \cos \alpha'_2 \cdot \sin \theta \\ \cos \alpha''_2 &= \cos \alpha'_2 \cdot \cos \theta + \cos \beta'_2 \cdot \sin \theta\end{aligned}$$

Cherchons les points qui sont centres de franges brillantes à la fois pour les deux réseaux.

On aura :

$$\cos \alpha''_2 = \cos \alpha'_2 = \frac{k \lambda}{b}$$

$$\cos \beta''_2 = \cos \beta'_2$$

$$\cos \alpha'_2 = \frac{k' \lambda}{b}$$

soit :

$$\begin{cases} \cos \beta'_2 = \cos \beta'_2 \cos \theta + \frac{k' \lambda}{b} \sin \theta \\ \frac{k \lambda}{b} = \frac{k' \lambda}{b} \cos \theta + \cos \beta'_2 \sin \theta \end{cases}$$

L'élimination de $\cos \beta'_2$ entre ces deux relations conduit à :

$$\cos \beta'_2 = \frac{\lambda}{b \theta} (k - k') = \frac{\lambda k}{b \theta}$$

Soit au premier ordre :

$$\cos \beta'_2 = \frac{\lambda}{b} \left[k \frac{\cos \theta}{\sin \theta} - k' \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + k' \sin \theta \right]$$

et on obtient, pour l'interfrange I, perpendiculairement aux franges d'un réseau, une valeur du même ordre de grandeur que $\lambda / b \theta$ puisque :

$$\sin \beta'_2 \cdot I \simeq \frac{\lambda}{b \theta}$$

La superposition de deux structures périodiques quasi-parallèles, conduit bien à une nouvelle structure périodique dans une direction normale à la première. Les conclusions sont évidemment les mêmes que lorsqu'on ne tient pas compte de la diffraction.

Les réglages du détecteur se feront à partir d'un signal tombant sur la cible et on cherchera à obtenir le plus grand courant de cellule possible. Il s'agit pour cela de régler la position de la lampe excitatrice de manière à ce que l'image du filament à travers toute l'optique du détecteur se forme exactement sur la cellule photoélectrique. Ensuite, par tâtonnement il faut régler la position de la grille de façon que son image dans le mécanisme lui soit égale : c'est en effet dans cette position que les variations relatives d'éclairement de la cellule sont les plus importantes pour une déformation donnée de la membrane réfléchissante.

Nous ne reviendrons pas en détail sur la théorie du détecteur pneumatique [24]

et nous rappellerons seulement quelques résultats. En particulier la constante de temps du détecteur est de 0,003 seconde si le remplissage de la chambre est effectué à l'air sec ; elle n'est plus que de 0,0006 seconde pour un remplissage effectué à l'hélium. Ces caractéristiques nous permettent comme nous le verrons d'utiliser la modulation des radiations à mesurer.

2) SENSIBILITE DU DETECTEUR PNEUMATIQUE ET CONSEQUENCES -

Le détecteur pneumatique est avant tout un détecteur thermique dont les particularités bien connues sont d'être non sélectif, ce qui n'est pas un inconvénient, et d'avoir un rendement très faible, ce qui est plus grave. On a pu calculer que au maximum 10 % de l'énergie tombant sur la cible était finalement transformée par le détecteur. Quand on connaît la parcimonie avec laquelle la source dispense cette énergie, on est effrayé de voir que le récepteur lui-même la gaspille aussi facilement. Le flux minimum que l'on peut détecter est évidemment limité, à la température ordinaire, par l'agitation thermique dans le gaz. Pour le récepteur pneumatique cette énergie minimum détectable est :

$$W_o = 6 \cdot 10^{-11} \text{ watts}$$

La limite de résolution que l'on peut espérer sera donnée comme on le sait par :

$$\Delta \nu \gg \frac{W_o}{\epsilon B_\nu E}$$

ou B_ν est la brillance moyenne de la source pour les radiations de fréquences ν à $\nu + \Delta \nu$; E l'étendue du faisceau tombant sur la cible et qui est particulièrement grande ici (angle voisin de 170°); T le coefficient de transmission de l'ensemble du spectromètre. Pour B_ν nous pouvons considérer avec Mc Cubbin que la lampe à vapeur de mercure aux environs de 500 microns constitue une source à peu près quatre fois plus brillante qu'un corps noir : [25]

$$B_\nu = 4 \cdot \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \cdot \frac{I}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Comme $h\nu$ ici est très petit devant kT on peut développer l'exponentielle et l'on obtient :

$$B_\nu = 4 \cdot \frac{8\pi k T \nu^2}{c^3}$$

ce qui constitue en quelque sorte la loi de Rayleigh. Par ailleurs l'étendue géométrique du faisceau nous est donnée par :

$$E = \pi r^2 \Omega$$

où r est le rayon de la cible (ici 3 millimètres) et Ω l'angle solide. On obtient donc :

$$E = \pi \cdot 9 \cdot 10^{-2} \cdot 2\pi \cdot 0,91 = 1,62 \text{ cm}^2 \text{-stéradian}$$

$$B_\nu = \frac{32 \times 1,38 \cdot 10^{-16} \times 500 \times 9 \cdot 10^{20}}{27 \cdot 10^{30} \times 25 \cdot 10^{-4}}$$

$$B_\nu = 9,25 \cdot 10^{-20} \text{ ergs/seconde}$$

Ce qui donne, en prenant $\tau = 0,5$

$$\Delta\nu_{\text{cm}^{-1}} \gg \frac{6 \cdot 10^{-11}}{0,5 \times 1,62 \times 9,25 \cdot 10^{-20} \times 3 \cdot 10^{10}}$$

$$\Delta\nu \gg 0,037 \text{ cm}^{-1}$$

Soit un pouvoir de résolution autour de 500 microns

$$R \leq \frac{\nu}{\Delta\nu} = 540$$

A 1000 microns cette valeur est environ dix fois plus faible. C'est évidemment une limite que nous ne pouvons atteindre expérimentalement. Les réseaux utilisés sont cependant parfaitement adaptés.

En définitive, le détecteur pneumatique se montre supérieur aux meilleures thermopiles et aux bolomètres, mais ne reste malgré tout qu'un détecteur thermique. Par ailleurs les réglages sont souvent longs et délicats et la moindre vibration les perturbe. Enfin la fragilité des membranes est telle que l'instrument ne peut être manipulé qu'avec les plus grandes précautions.

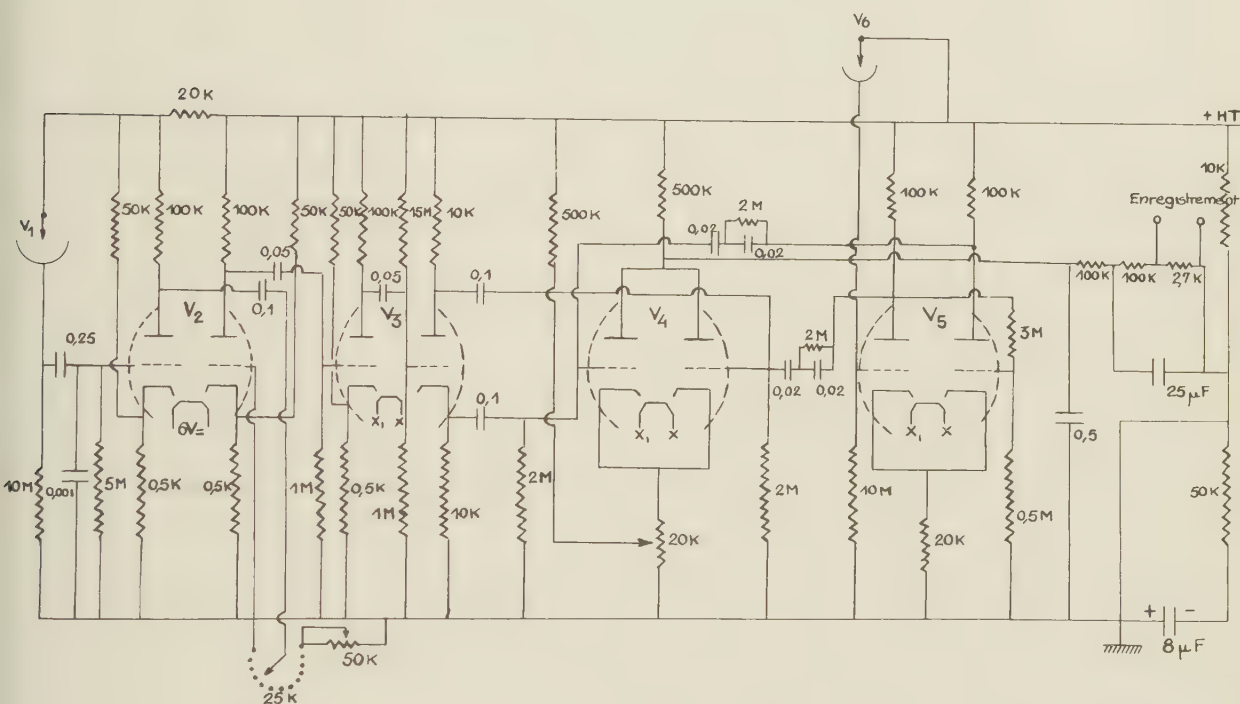
3) L'AMPLIFICATION DU SIGNAL DONNE PAR LE DETECTEUR -

C'est le signal fourni par la cellule photoélectrique, à la sortie du détecteur, que l'on doit amplifier convenablement et ensuite enregistrer.

On a pu utiliser ici l'important progrès réalisé par la modulation du faisceau lumineux. L'énergie tombant sur le détecteur est interrompue dix fois par seconde à l'aide d'un disque évidé à 50 %, et animé par un moteur synchrone. Le signal de sortie du détecteur est alors une tension alternative dont l'amplitude est proportionnelle à l'intensité du faisceau incident, uniquement. Ceci permet d'éliminer l'influence des rayonnements parasites issus de sources secondaires et incontrôlées qui ne sont pas modulés. Par ailleurs une variation de température ambiante ne peut produire d'effet malheureux pour les mêmes raisons. Le "modulateur" placé devant la lampe à vapeur de mercure comporte en outre une petite lampe dont la lumière également modulée éclaire une cellule photoélectrique. Celle-ci est donc susceptible de fournir une tension d'amplitude importante et en liaison de phase avec le signal issu du détecteur ; nous préciserons l'utilisation de ce montage ultérieurement.

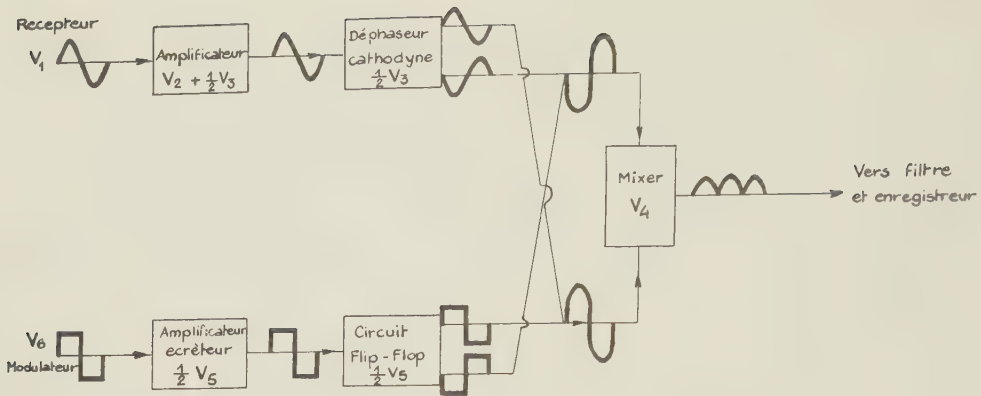
Un avantage supplémentaire de la modulation est qu'il est plus facile de concevoir un amplificateur à grand gain et stable pour un courant alternatif que pour un courant continu.

Bien sûr, le détecteur pneumatique n'a pas exactement le même rendement lorsqu'on l'utilise avec un signal modulé. On estime [24] que seulement 45 % de l'énergie reste disponible ; ceci est du naturellement à la constante de temps consécutive à l'inertie thermique du gaz dans la chambre. On peut penser que ce rendement est susceptible d'amélioration en abaissant par exemple la fréquence de modulation aux environs de 5 cycles par seconde. Il ne faut pas perdre de vue que l'on se rapprocherait alors d'avantage d'une électronique à courant continu avec les difficultés que cela comporte du point de vue stabilité.



- Fig.2 - Schéma de l'amplificateur utilisé

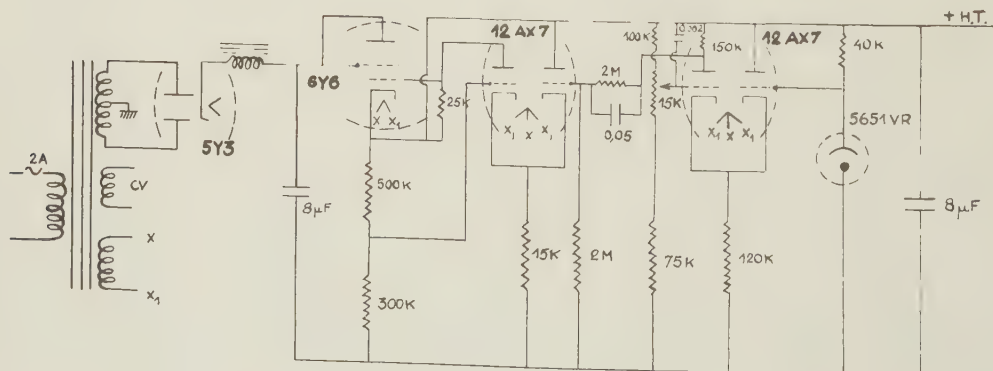
L'amplificateur, fourni par les établissements Eppley comporte trois étages fournis par une double triode 6SL7. GT et la moitié d'une autre double triode (Tubes V_2 et V_3 de la figure 2). Le gain maximum de l'ensemble est environ de 2.10^4 et peut être diminué à l'aide des potentiomètres P_1 et P_2 , placés après le premier étage. Le signal amplifié n'est pas utilisé directement. Il doit subir auparavant une "détection de phase". On utilise à cet effet le signal fourni par la cellule V_6 du modulateur et qui est une onde approximativement carrée de grande amplitude. Ce signal carré est appliqué à un circuit "FLIP-FLOP" constitué par deux triodes d'une 6SL7 et couplées par la cathode. Le courant de plaque de chaque triode est un signal carré déphasé de 180° l'un par rapport à l'autre.



- Fig.3- Schéma synoptique de l'électronique

Le signal alternatif amplifié du détecteur est appliqué à un montage cathodyne (deuxième moitié du tube V_3) qui produit deux signaux de sortie en opposition de phase. Chacun d'eux est ajouté à un des signaux carrés fourni par le circuit "FLIP-FLOP" et appliqué aux grilles d'une double triode (V_4) montée en Mixer. (Voir schéma synoptique figure 3). L'amplitude des signaux carrés du "Flip-Flop" est telle qu'elle correspond au cut-off des 6SL7. Aussi chaque moitié de la double triode V_4 se trouve bloquée une alternance sur deux. La concordance de phase entre les tensions issues du Flip-Flop et du montage cathodyne est assurée mécaniquement à partir du modulateur. Différentes cellules de filtrage du type R-C viennent purifier le 10 Cycles des fréquences parasites qui peuvent s'introduire. La détection de phase, rendue possible par la modulation du faisceau permet donc d'une part de redresser le signal obtenu et aussi ne permet la sortie que d'une seule fréquence grâce au Mixer qui est synchronisé sur la période du modulateur.

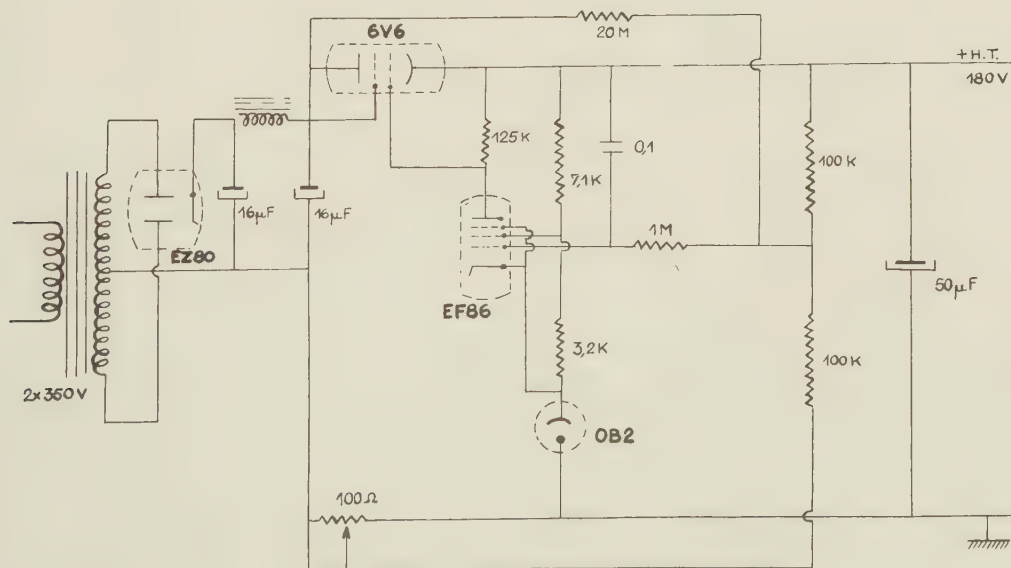
4) ALIMENTATION DE L'ENSEMBLE ELECTRONIQUE -



- Fig.4- Première alimentation stabilisée

Une grande stabilité de l'amplification est avant tout conditionnée par des alimentations haute et basse tension très soignées et rigoureusement exemptes de fluctuations. De fait, nous avons dû ici faire face à des difficultés d'ordre technique assez importantes. Une première alimentation stabilisée Eppley haute tension représentée sur la figure 4, n'a absolument pas donné satisfaction. En faisant varier à l'aide d'un alternostat la tension primaire du transformateur d'entrée nous avons constaté des fluctuations sur l'enregistrement dépassant l'échelle pour une chute de 125 à 110 volts. Nous avons pensé que cette alimentation d'une part travaillait peut être trop près de sa limite de puissance et d'autre part n'était pas du tout garantie contre les variations brusques. Nous avons construit une autre alimentation stabilisée (Fig. 5), pouvant débiter 60 milliampères sous 200 volts, ce qui était largement supérieur aux besoins.

Un condensateur de 0,1 microfarad permet de transmettre éventuellement à l'amplificateur différentiel les variations rapides ; de plus une résistance placée en série permet de rendre la tension de sortie indépendante des variations de courant. Aux essais on constate que la tension d'entrée peut varier entre 70 volts et 160 volts sans que la tension de sortie soit altérée, à la précision des appareils utilisés. Les tubes 6SL7 sont volontairement sous-alimentés de façon à augmenter leur résistance interne. Malgré cela, les variations du secteur se font encore sentir de façon notable dans les enregistrements. Une stabilisation uniquement électronique de la haute tension n'est donc pas suffisante. Nous avons finalement obtenu un excellent résultat en utilisant, en plus un régulateur à fer saturé dont la grosse inertie a complété les qualités de la stabilisation à lampe.



- Fig.5 - Deuxième Alimentation stabilisée
180 volt - 60 mA

Le problème de la haute tension résolu, il restait à résoudre convenablement celui du chauffage des tubes, au moins celui du premier étage d'amplification, et des lampes excitatrices du détecteur et du modulateur. L'utilisation d'une tension de 6volts 50 Hertz était absolument exclue pour des raisons, de stabilité et surtout de bruit, évidentes. Il restait la solution d'un chauffage à fréquence élevée par le truchement d'un multivibrateur ou celle plus autonome du chauffage à courant continu. C'est cette dernière méthode que nous avons expérimentée. Cependant la batterie d'accumulateurs utilisée seule ne conduit pas à des résultats satisfaisants. Les effets de décharges se faisaient sentir trop rapidement et entraînaient une dérive presque continue, même si la capacité des batteries utilisées avait une valeur assez élevée. Des essais effectués avec des batteries alcalines nous ont convaincus que là n'était pas la solution, car la stabilité était encore moins bonne pour un encombrement accru. La figure 6 montre quel est le montage qui nous donnera le plus de satisfaction. Une batterie d'accumulateurs au plomb, d'une capacité de 150 Ampères-heure, est utilisée "en tampon" sur un générateur de courant redressé. Ce dernier est constitué de deux éléments au silicium qui redressent les deux alternances du secteur 50 Hertz à la sortie d'un transformateur abaisseur de tension.

Il charge en quelque sorte la batterie d'accumulateurs à travers une résistance de 5 Ohms et une self de $3,5 \cdot 10^{-2}$ Henrys (impédance de 11 Ohms pour le 50 Hertz). Cette cellule de

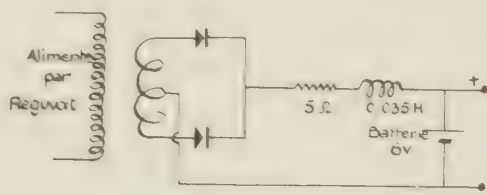


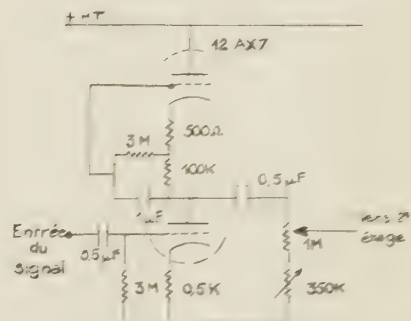
Fig.6. Alimentation basse tension

filtrage et la très faible résistance interne de la batterie font que la tension de ronflement est inférieure à 10^{-4} fois la tension utile. Le courant de charge est amené à une valeur aussi voisine que possible du courant de décharge (5,6 ampères) compte tenu du rendement de la batterie. Par cette méthode, d'une part nous obtenons une stabilité excellente pour l'électronique, d'autre part l'entretien de la batterie est pratiquement inexistant. Sa charge reste pratiquement constante, ou en tout cas ne fluctue que très peu autour d'une valeur moyenne proche de celle qui correspond au palier de force électromotrice. Elle travaille en fait très peu et le niveau de l'électrolyte reste remarquablement constant.

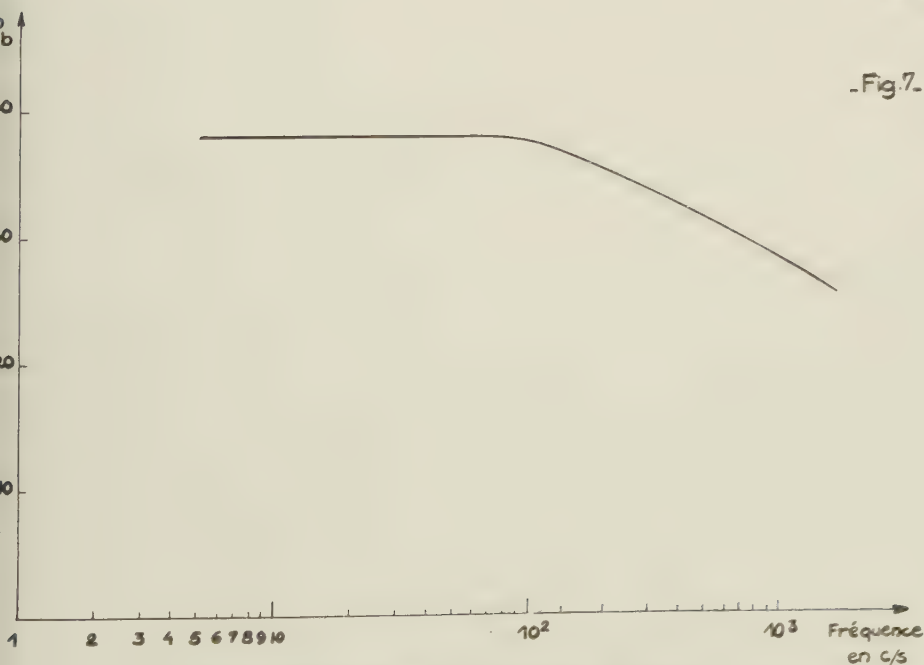
5) PROTOTYPE POUR UN AMPLIFICATEUR DIFFERENT -

Bien souvent au cours de notre travail, nous aurions souhaité disposer d'une plus grande amplification. Bien sûr, avec le type d'appareil décrit ci-dessus il n'était guère possible d'espérer davantage sans perdre en stabilité. Par ailleurs, nous sommes obligés d'admettre que mise à part la sous-alimentation des tubes, le type même de l'amplification n'est pas spécialement adapté aux très basses fréquences et ceci n'est sans doute pas une des moindres causes qui nous ont contraints à soigner tout particulièrement les alimentations haute et basse tension.

Monsieur LATHUILLE au laboratoire a donc cherché à réaliser un amplificateur capable de nous donner une amplification de l'ordre de 10^6 , aux environs de 10 cycles/seconde, et possédant malgré tout une stabilité irréprochable. Nous résumons son travail qui n'a pas donné lieu à une publication. Il fallait évidemment s'orienter vers des montages symétriques ou différentiels, type courant continu, avec des éléments de liaison pouvant être très sélectifs au besoin, l'appareil n'étant destiné qu'à une seule fréquence. La figure 7 représente l'amplificateur étudié et la figure 8 la courbe d'amplification en fonction de la fréquence. Cette dernière montre bien un maximum d'amplification aux environs de dix cycles par seconde.



- Fig. 7. Premier étage de l'amplificateur étudié



- Fig. 8. Gain de l'étage amplificateur représenté fig. 7

L'amplificateur est constitué de trois étages successifs. Chaque étage est une double triode 12 AX7 dont une moitié seulement participe réellement à l'amplification. L'autre triode est montée en résistance électroniquement variable, asservie aux variations de la tension plaque pour la première triode : une triode est utilisée comme résistance de charge de l'autre triode. Ce type de montage dit "équilibre série" a l'énorme avantage de présenter une autostabilisation de chaque étage et la liaison entre étage se fait sans difficultés par les méthodes habituelles. De plus pour une résistance de charge assez faible (inférieure à 100.000 Ohms dans le cas d'une 12 AX7) le gain obtenu est plus élevé pour ce montage que dans le cas d'un amplificateur simple.

Malheureusement il semble bien que pour des fréquences de l'ordre de dix cycles par seconde, ou moins, un gain supérieur à 10^4 ou $2 \cdot 10^4$ soit une utopie. Dans le cas présent, et malgré le type de montage, malgré toutes les précautions prises en ce qui concerne les alimentations, l'amplificateur s'est révélé particulièrement instable et parfaitement inutilisable. Peut être l'emploi d'un matériel de meilleure qualité (résistances bobinées par exemple) serait-il un facteur d'amélioration non négligeable ? Quoiqu'il en soit, nous avons du nous contenter d'un gain au plus égal à $2 \cdot 10^4$.

6) BRUIT DE FOND. CONSTANTE DE TEMPS.

Le signal de sortie donné par l'ensemble électronique, après le Mixer, est en somme une tension continue de quelques millivolts à laquelle se superpose toute une gamme de fréquences diverses provenant du bruit de fond du récepteur et du bruit de fond de l'électronique. Avant l'enregistrement du signal "continu" il va donc falloir le purifier au maximum du bruit. Ce problème est d'une importance non négligeable quand on sait que le signal reçu par le récepteur, pour l'infra-rouge lointain, est en général égal à une dizaine de fois le bruit de fond.

Le bruit de fond du récepteur lui-même a une triple origine : bruit de Johnson du à l'agitation thermique des électrons, bruit de température du aux fluctuations de température entre le récepteur et son entourage, enfin bruit de fond du signal lui même. On sait que [26] pour la température ordinaire, le premier est le plus important de beaucoup. Le dernier, de fréquence d'ailleurs très élevée, est absolument inexistant du point de vue pratique. Le second serait dix fois plus faible que le premier. Au bruit de fond du récepteur vient s'ajouter celui de l'électronique qui est du même ordre de grandeur, comme nous avons pu le constater. Cette tension non nulle qui existe à la sortie de tout amplificateur ayant un gain suffisant a essentiellement une double origine : l'agitation thermique spontanée des électrons dans les conducteurs (Bruits de circuits) et par ailleurs les fluctuations d'émission des cathodes (effet de grenaille). A titre d'exemple, rappelons la formule de Nyquist qui donne la valeur quadratique moyenne des fluctuations aux bornes d'une résistance R, dans le cas d'un amplificateur idéalisé, de gain constant dans la bande Δf et nul en dehors

$$\overline{\frac{u^2}{R}} = 4 k T \cdot \Delta f$$

ou k est la constante de Boltzmann. Pour une résistance de 10^6 Ohms, à la température de 20°C et dans une bande de 10^3 Cycles par seconde, la formule fourni :

$$\sqrt{\frac{u^2}{2}} = 1,25 \text{ microvolts}$$

L'effet de grenaille est régi par la relation de Schottky :

$$\overline{\Delta I^2} = 2 e I \cdot \Delta f$$

Elle traduit la contribution de la bande de fréquence Δf aux fluctuations ΔI du courant I ; e désigne la charge de l'électron soit $1,602 \cdot 10^{-19}$ coulomb. Par exemple pour $I = 10^{-12}$ ampère et dans une bande de fréquences idéale de 10^3 cycles par seconde on trouve :

$$\sqrt{\overline{\Delta I^2}} = 1,79 \cdot 10^{-14} \text{ ampère}$$

$$\sqrt{\frac{\overline{\Delta I^2}}{I^2}} = 1,79 \cdot 10^{-2}$$

Nous avons du chercher à éliminer ces diverses fluctuations à l'aide d'une cellule de filtrage en T constituée d'un condensateur de 5.000 micro-farads et de deux résistances pouvant varier de 0 à 5.000 Ohms chacune. Ceci nous a conduit, suivant l'amplification, à introduire avant l'enregistrement une constante de temps allant de 40 secondes jusqu'à 4 minutes. La conséquence immédiate de cet état de chose est que nous n'étions plus maître de la vitesse d'enregistrement, une relation existant indubitablement entre la constante de temps, la vitesse d'enregistrement et la résolution. En effet la loi de dispersion du réseau est donnée par :

$$2 b \sin \theta = \lambda \text{ dans l'ordre } I$$

$$2 b \sin \theta = \frac{I}{\nu} \text{ où } \nu \text{ est le nombre d'onde}$$

La variation angulaire $\Delta \theta$ entraînant une variation $\Delta \nu$ du nombre d'onde sera en valeur absolue :

$$|\Delta \theta| = \frac{I}{\nu^2} \cdot \frac{I}{2 b \cos \theta} \cdot \Delta \nu$$

Si $\Delta \nu$ correspond au pouvoir séparateur de l'instrument $\Delta \theta$ sera l'angle dont tourne le réseau pendant un temps τ égal à la constante de temps, ce qui entraîne :

$$|\Delta \theta| = \frac{I}{\nu^2} \cdot \frac{I}{2 b \cos \theta} \cdot \frac{\Delta \nu}{\tau} \text{ radian/seconde}$$

$$\Delta \nu = \frac{\nu}{R} = \frac{\nu}{\text{tg } \theta} \cdot \frac{\Delta x}{2 F}$$

$$\text{soit : } |\Delta \theta| = \frac{\Delta x}{2 F} \cdot \frac{I}{\tau} \text{ radian/seconde}$$

C'est cette relation, qui, compte tenu du mode d'entraînement du réseau décrit précédemment nous a permis de déterminer les vitesses minima des moteurs, à savoir :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{- réseau } b = 380 \mu, \Delta x = 15 \text{ mm}, \tau = 1 \text{ minute} \rightarrow 1 \text{ tour} / 2 \text{ minutes} \\ \quad \Delta x = 8 \text{ mm}, \tau = 4 \text{ minutes} \rightarrow 1 \text{ tour} / 10 \text{ minutes} \\ \text{- réseau } b = 750 \mu, \Delta x = 20 \text{ mm}, \tau = 4 \text{ minutes} \rightarrow 1 \text{ tour} / 2 \text{ minutes} \end{array} \right.$$

L'enregistrement dans ces conditions est de 4 heures environ pour le moteur 1 tour/2 minutes et 22 heures environ pour le moteur 1 tour/10 minutes. Remarquons que le calcul exact donne en fait des vitesses légèrement plus rapides (1 tour par 8 minutes au lieu de 1 tour/10 minutes par exemple) mais comme il s'agit de la vitesse la plus petite acceptable, on opère dans des conditions améliorées par ce ralentissement.

Le spectre est enregistré automatiquement grâce à un pont potentiométrique enregistreur avec servo-mécanisme du type habituel.

En conclusion de ce chapitre, il faut insister sur le fait qu'un grand progrès sera fait en infra-rouge lointain lorsque le spectroscopiste disposera de récepteurs suffisamment sensibles ou de sources suffisamment intenses capables de le libérer des systèmes électroniques à grand gain.

DEUXIEME PARTIE

UTILISATION DU SPECTROMETRE

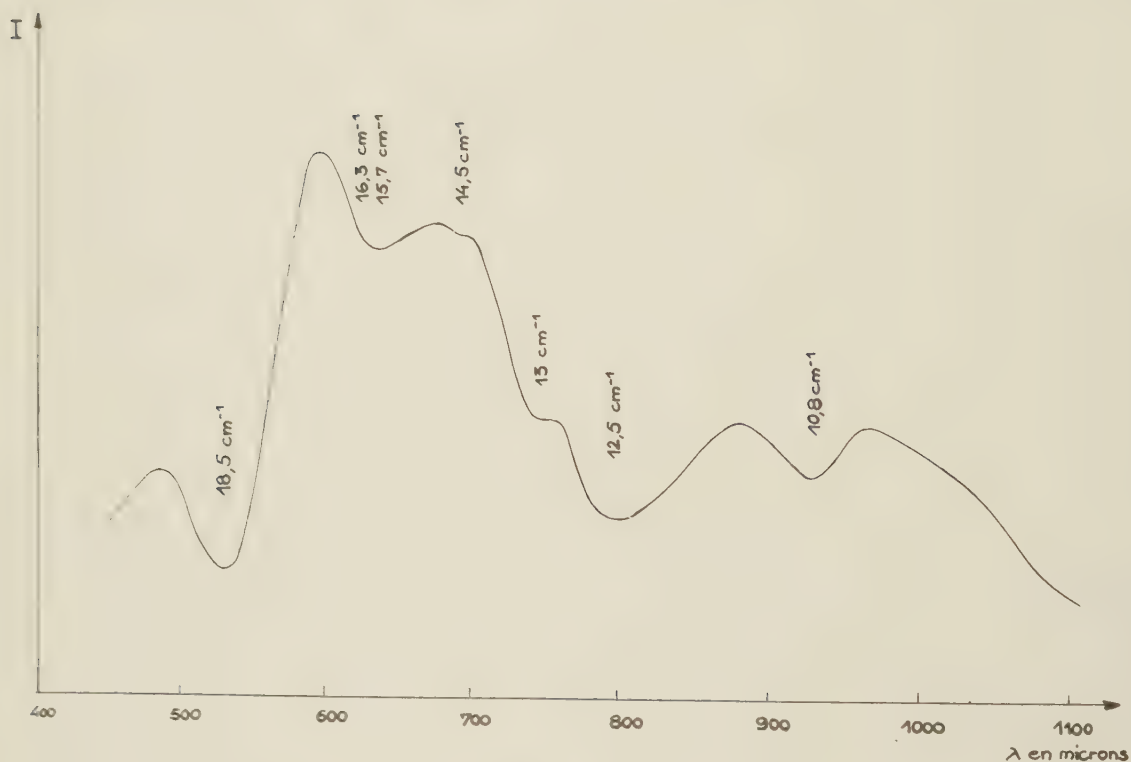
Chapitre premier -

SPECTRE DE ROTATION PURE DE LA VAPEUR D'EAU

En fait, cet appareil que nous avons essentiellement conçu pour l'étude de cristaux organiques ou minéraux, est généralement équipé de fentes de 15 millimètres de largeur pour la région de 300 à 640 microns et de fentes de 20 millimètres, dimension maximum tolérée par le récepteur, pour la région de 600 à 1100 microns. Le pouvoir séparateur atteint dans ces conditions, comme nous l'avons vu, $1,3 \text{ cm}^{-1}$ autour de 33 cm^{-1} et $0,13 \text{ cm}^{-1}$ autour de 15 cm^{-1} avec le réseau de pas 380 microns, $0,8 \text{ cm}^{-1}$ pour 15 cm^{-1} et $0,1 \text{ cm}^{-1}$ pour 7 cm^{-1} avec le réseau de pas 750 microns. Dans ces circonstances, nous obtenons les spectres donnés par la figure 5 du chapitre III première partie. En ce qui concerne la deuxième région spectrale étudiée, nous ne pouvons faire mieux puisque nous utilisons là au maximum les possibilités du récepteur quant à la surface de la cible et quant à l'énergie disponible. Pour la première région spectrale nous avons voulu obtenir un spectre de rotation pure de la vapeur d'eau atmosphérique en exploitant au maximum les possibilités de l'appareil. Dans ce but, nous avons utilisé des fentes de 7 millimètres de large ; nous avons ainsi obtenu une résolution allant de $0,7 \text{ cm}^{-1}$ à $0,07 \text{ cm}^{-1}$. La figure 1 donne le spectre obtenu dans de telles conditions (durée d'enregistrement 22 heures) et la figure 2 les spectres pour la région de 600 microns à 1100 microns.



Fig. 1.



- Fig. 2 -

On sait que l'infra-rouge lointain constitue le domaine par excellence des rotations pures, c'est-à-dire des transitions entre états identiques du point de vue vibrationnel mais qui diffèrent par leurs états rotationnels. Pour les rotateurs asymétriques tels que la vapeur d'eau, le spectre de rotation pure devient extrêmement compliqué et l'on observe des raies d'absorption très serrées et très nombreuses. C'est encore le cas même pour des octaves d'études d'ordre assez élevé. Nous avons porté dans le tableau I les bandes observées en regard des fréquences calculées [27] entre 300 microns et 1100 microns. De l'observation de ce tableau on peut conclure à un bon accord entre la théorie et l'expérience ; lorsque nous observons seulement une bande, là où le calcul en prévoit plusieurs très serrées, l'appareil indique la fréquence correspondant à l'intensité d'absorption la plus grande. Cependant, le calcul des niveaux d'énergie réalisé jusque $J = 11$ [28] laissait sans interprétation trois bandes très faibles observées à $19,1 \text{ cm}^{-1}$, $23,7 \text{ cm}^{-1}$

TABLEAU I

Transitions	Valeurs calculées		Valeurs observées	
	λ en microns	ν en cm^{-1}	λ en microns	ν en cm^{-1}
$1_0 - 2_{-2}$	303,9	32,94		
$4_{+2} - 5_{-2}$	312,0	32,07	300	33,3
$9_{+8} - 10_{+6}$	326,0	30,67	326	30,6
$3_{+2} - 4_0$	328,4	30,40		
$9_{-6} - 8_{-2}$	360,0	27,80	364	27,4
$2_{-2} - 2_0$	398,3	25,11	398	25,2
$9_{+5} - 8_{+7}$	466,0	21,41	458	21,8
$4_{+3} - 5_{+1}$	485,5	20,61	490	20,4
$1_{+1} - 1_{-1}$	537,7	18,60	549	18,3
$7_{+7} - 8_{+3}$	601,0	16,63		
$6_{-2} - 7_{-6}$	615,5	16,25	613	16,3
$4_{+4} - 5_0$	636,8	15,71		
$5_{+4} - 6_{+2}$	643,5	15,54	636	15,7
$3_{+3} - 4_{-1}$	673,2	14,87		
$6_{+5} - 7_{+3}$	678,8	14,73		
$5_{+5} - 6_{+1}$	685,0	14,60	688	14,5
$6_{+6} - 7_{+2}$	687,3	14,54		
$10_{-4} - 11_{-8}$	769,5	13,00	770	13
$3_{+1} - 4_{-3}$	794,5	12,59	798	12,5
$4_0 - 5_{-4}$	926,3	10,80		
$10_{-7} - 9_{-3}$	928,0	10,78	927	10,8

TABLEAU II

Transitions	Valeurs calculées		Valeurs observées	
	λ en microns	ν en cm^{-1}	λ en microns	ν en cm^{-1}
$14_{-6} - 13_0$	292	34,20	422	23,7
$12_{-8} - 11_{-2}$	430	23,20		
$13_{-7} - 12_{-1}$	606	16,49		
$14_{-9} - 13_{-5}$	3840	2,60		

et $13,3 \text{ cm}^{-1}$. Nous avons essayé de les faire apparaître en considérant les transitions entre niveaux rotationnels plus élevés [29] ($11 < J \leq 14$) que ceux du tableau I. On voit, sur le tableau 2 que la bande à $23,7 \text{ cm}^{-1}$ pourrait être interprétée par la transition $12_{-8} - 12_{-1}$. Mais les deux autres n'apparaissent pas encore.

On serait tenté de poursuivre les calculs, mais cela finirait rapidement par ne plus avoir de sens. En effet l'intensité des bandes est donnée [30], dans le spectre de rotation pure par l'expression :

$$I = \frac{8 \cdot \pi^3 \cdot N \cdot \mu^2}{3 h Q} \nu \left(1 - \exp \left(-\frac{h \nu}{k T} \right) \right) g L \exp \left(-\frac{E}{k T} \right)$$

Elle contient un terme indépendant de la fréquence et pratiquement constant $\frac{8 \cdot \pi^3 \cdot N \cdot \mu^2}{3 h Q}$ (où μ est le moment dipolaire, N le nombre de molécules sur le trajet optique, h la constante de Boltzmann), un terme dépendant de la fréquence $f(0) = \nu \left(1 - \exp \left(-\frac{h \nu}{k T} \right) \right)$ et deux termes qui caractérisent chaque bande, la densité d'énergie L correspondant à la raie et le facteur de Boltzmann (dépendant de la température) $g \exp \left(-\frac{E}{k T} \right)$ où g est le poids statique ; ce dernier est égal à un pour les niveaux rotationnels d'ordre pair, et vaut trois pour les niveaux rotationnels d'ordre impair.

A la température ordinaire, voisine de 20°C , à laquelle ont été réalisés les spectres, les états rotationnels d'ordre élevé ont une population qui reste très faible. A titre d'exemple, notons que la transition $14_{-9} - 13_{-5}$ qui correspondrait à une fréquence de $2,6 \text{ cm}^{-1}$, aura en vertu simplement du facteur de Boltzmann (la transition s'effectuant au voisinage du niveau 2545 cm^{-1}) une population inférieure à 0,3 % de celle correspondant au niveau de la transition $5_{-1} - 6_{-5}$ qui donne lieu à la fréquence $1,35 \text{ cm}^{-1}$. Il est bien évident que des phénomènes aussi peu intenses ne peuvent donner lieu expérimentalement à une bande d'absorption. A fortiori, il est infiniment peu probable que des transitions entre les niveaux supérieurs à 14 , puissent se carac-

tériser par l'expérience à la température ordinaire. Cependant les bandes inexpliquées sont si peu intenses qu'il n'est pas possible d'affirmer l'échec de la théorie et nous n'avons pas l'intention de nous en préoccuper outre mesure.

Raie $J = 0$ pour le spectre de rotation pure de l'ammoniac :

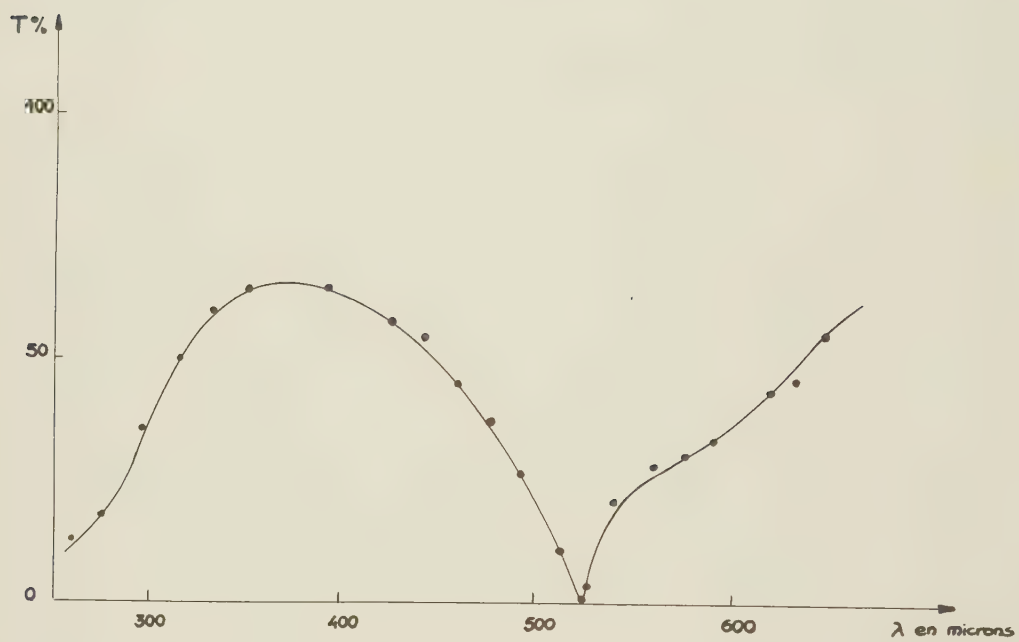
Nous avons également effectué le spectre d'absorption de l'ammoniac gazeux entre 300 microns et 640 microns. Cette étude toute partielle devait d'ailleurs dans notre esprit être un argument supplémentaire en faveur de la pureté spectrale de la lumière. Aussi ne nous sommes nous pas attachés à résoudre un certain nombre de détails expérimentaux. En particulier nous avons opéré avec une pression partielle d'ammoniac quelconque et inconnue. De plus nous n'avons absolument pas contrôlé le gaz. L'appareil générateur d'ammoniac a tout simplement été enfermé dans la grande cuve du monochromateur et commandé depuis l'extérieur. Il consistait en un ballon contenant un mélange de chlorure d'ammonium et de potasse en pastilles avec excès de ce dernier produit. Le tout était placé dans un chauffe ballon électrique. Le contact mis de l'extérieur faisait peu à peu se dégager l'ammoniac alors en surpression dans la cuve. Ce dispositif rudimentaire, insuffisant pour une étude complète s'est révélé satisfaisant pour notre propos.

La molécule d'ammoniac, qui est un rotateur symétrique, présente un spectre de rotation pure relativement plus simple que celui de la vapeur d'eau. Une petite complexité par rapport au rotateur symétrique le plus simple provient de l'existence de l'effet tunnel [31]. Il correspond ici au passage de l'atome d'azote à travers le plan formé par les trois atomes d'hydrogène. Il en résulte que les raies de rotation sont dédoublées. Le spectre de raies est donné [32] comme on le sait par :

$$\nu = 19,98 (J + I) - 0,00324 (J + I)^3 + 0,0031 (J + I) K^2 + a$$

Le terme $\frac{+}{-} a$ correspond au dédoublement de raies et il dépend de J et de K , J quantifie le moment cinétique total et K ($K = J, J - 1, \dots, 0$) sa composante sur l'axe de symétrie de la molécule.

Le doublet pour les différentes raies a déjà été observé. [33] [34] [35] [36]. On sait que la raie $J=0$ ne doit pas présenter le phénomène d'inversion car le doublet se réduit alors à sa composante de plus basse fréquence, la raie $K = 0$ ayant une intensité nulle chaque fois que J est pair. La figure 3 donne le spectre que nous avons obtenu. On y relève nettement une raie d'absorption à 523 microns c'est à dire $19,1 \text{ cm}^{-1}$ et une descente vers 250 microns qui correspondent respectivement à $J = 0$ et $J = 1$.



- Fig.3- Bande $J=0$ de l'ammoniac

Chapitre II

VIBRATIONS EXTERNES DE CRISTAUX ORGANIQUES

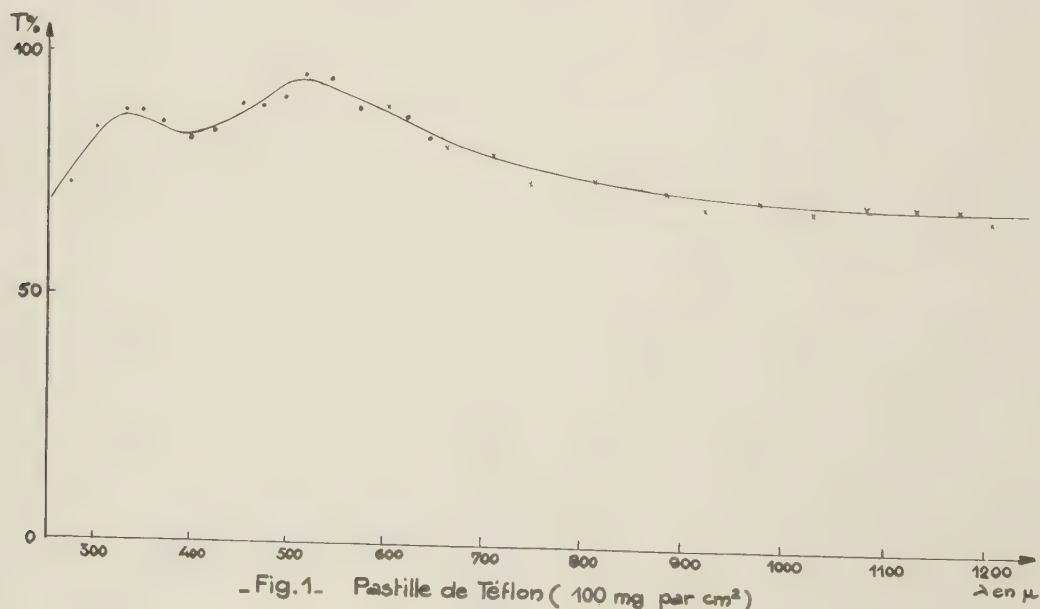
Dans cette partie de notre travail, nous avons mis en évidence l'existence de certaines bandes d'absorption pour des composés organiques à l'état solide. Nous n'avons pas cherché à expliquer complètement leur origine, ceci faisant actuellement l'objet d'un travail de thèse au laboratoire. Seules quelques hypothèses sont avancées.

I) PREPARATION DES ECHANTILLONS A L'ETAT SOLIDE -

Lorsqu'il s'agit pour le spectroscopiste d'étudier des corps à l'état solide, le problème de l'échantillonnage est souvent délicat à résoudre. D'une manière générale, on peut affirmer que les conditions les meilleures sont réalisées lorsqu'on peut utiliser des monocristaux. Malheureusement ce principe simple a priori n'est pas toujours réalisable. En particulier il ne faut pas oublier que lors de notre étude, la section minimum du faisceau lumineux c'est à dire au niveau des fentes d'entrée et de sortie, n'était jamais inférieure à quelques trois ou quatre centimètres carrés. Quand on saura de plus que l'épaisseur souhaitable des échantillons s'est avérée être inférieure à 1/10 millimètre, la double difficulté à résoudre n'échappera plus à personne : obtenir des monocristaux de taille appréciable et découper dans ces monocristaux des lames très fines de grandes dimensions. En face de cette technique idéale mais irréalisable, plusieurs solutions de remplacement peuvent être utilisées, avec des succès très inégaux.

La plus simple de ces méthodes consiste à étendre sur une lame de quartz un mélange aussi homogène que possible de vaseline et du produit à étudier finement broyé. Nous avons très rapidement abandonné ce procédé car il ne conduisait pas automatiquement à des résultats fidèlement reproductibles. La difficulté d'avoir quelque chose d'homogène sur le trajet lumineux, la grande imprécision dans la détermination de la quantité de matière, l'absorption des supports sont les inconvénients principaux de cette technique un peu sommaire qui a cependant rendu de grands services pour l'échantillonnage des régions spectrales ne nécessitant pas des surfaces à recouvrir aussi importantes.

Nous avons alors cherché à étendre jusqu'à notre domaine une technique très utilisée dans les premières octaves. Il s'agit de la méthode dite des "pastilles". Cette dernière est apparue en spectroscopie infra-rouge dès 1952 et a facilité dès lors l'étude d'échantillons solides. Elle consistait alors à "diluer" le composé étudié dans un support solide, presque toujours un halogénure alcalin et en particulier le bromure de potassium. Le mélange halogénure-corps à étudier (en très faible proportion) est très finement pulvérisé puis comprimé sous vide à une pression de 12.000 kilogrammes par centimètre carré. On obtient ainsi de petits disques ayant une dizaine de millimètres de diamètre et une épaisseur variant entre 0,5 et 1 millimètre. L'étude aux rayons X montre une structure polycristalline formée d'une mosaïque de petits cristaux (1 micron de diamètre environ) et tassés très étroitement les uns contre les autres. Pour adapter cette technique à l'infra-rouge lointain, il fallait ou bien trouver un support transparent ou bien se passer de support, utiliser le produit pur, car les halogénures alcalins sont bien trop absorbants pour jouer ce rôle. Dans une première approximation, nous avons remplacé le bromure de potassium par du polytétrafluoroéthylène ou téflon. Ce composé est en effet trouvé dans le commerce sous forme d'une poudre assez fine et possède de plus une grande inertie chimique. L'absorption est par ailleurs tout à fait acceptable (Fig. I). La préparation des pastilles de téflon diffère un peu de celle des pastilles en KBr. En effet la pression utilisée doit être environ deux fois moins élevée et n'est pas maintenue plus de trente secondes. Cependant il est très difficile d'obtenir des mélanges homogènes entre le téflon et le corps que l'on étudie. Ceci s'explique d'une part par le diamètre relativement grand des grains de téflon et surtout par l'impossibilité quasi totale d'une agitation mécanique importante. La plus petite variation de pression entraîne automatiquement une agglutination des grains de téflon.



Chaque fois que cela fut possible, nous avons cherché à obtenir des pastilles de produit pur. Les pastilles ainsi fabriquées sont évidemment très fragiles car excessivement minces, mais on ne se pose plus aucun problème d'homogénéité et c'est sans doute la technique la moins éloignée des monocristaux puisqu'on ne fait ainsi intervenir aucun corps étranger. C'est ce procédé que nous avons surtout utilisé pour l'étude des halogénures alcalins comme nous le verrons ultérieurement.

Cependant la pastille n'est pas toujours réalisable à partir du composé en poudre. Le cas le plus typique que nous avons été conduit à observer est celui de l'anthracène. Ce produit est vendu dans le commerce sous forme de très fines paillettes que l'on peut très facilement réduire en poudre. Mais dès qu'on le soumet à la compression du pastillage une petite déflagration se produit et il ne reste plus rien dans la matrice. En effet, si le pastillage ne s'accompagne pas toujours d'une transformation aussi brutale, on peut affirmer qu'il fait apparaître presque toujours une légère modification de structure pour le produit étudié et de nombreux auteurs ont pu signaler les inconvénients du pastillage. On peut citer en particulier l'action de l'humidité [37] qui se fixe presque automatiquement sur les fines particules broyées et que l'on peut, sinon éviter du moins diminuer en utilisant des produits presque constamment en étuve et en réduisant autant que possible la durée des manipulations de la poudre. Mais surtout il faut songer aux modifications chimiques et physico-chimiques qui peuvent intervenir au cours du pastillage. Dans certains cas [38] on a pu mettre en évidence l'adsorption, par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes, de la substance étudiée sur les grains du support. Même [39], le contact intime au cours du broyage peut donner lieu en surface à une réaction de métathèse dont le degré d'avancement augmente avec la durée du broyage. Ce processus peut aller jusqu'à la formation de cristaux mixtes et l'existence de véritables solutions solides au sein de la pastille. Enfin et surtout au cours du broyage, comme sous l'effet de la forte pression du pastillage, le système cristallin peut subir des distorsions ou même être complètement bouleversé, voir disparaître totalement pour laisser un état polymorphe ou amorphe. [40]. En effet, des structures cristallines sont fréquemment obtenues dans un état métastable à partir de substances organiques ; une brusque modification des conditions physiques, telle que la compression, entraîne une transition vers un état plus stable.

Toutes ces raisons font que le pastillage doit être utilisé avec la plus grande prudence et être entouré de toutes sortes de précautions, comme la vérification aux rayons X de la structure cristalline après pastillage.

Deux autres méthodes, pratiquement identiques quant au principe, ont été employées au laboratoire. On pourrait les qualifier de méthodes par dissolution suivie d'évaporation. L'une d'elle utilise la dissolution simultanée du corps à étudier et du polystyrène dans le benzène ; cette solution est mise dans une boîte en verre à fond plat et l'évaporation laisse une plaquette souple et homogène. La seconde consiste à dissoudre ensemble dans du tétrachlorure de carbone de la vaseline et le corps étudié ; l'évaporation laisse une pommade homogène que l'on peut étendre sur une lame de quartz ou de silice, ou encore un support plastique transparent dans la région d'étude.

Pour chaque corps étudié nous avons essayé toutes ces méthodes et nous n'avons retenu que celles qui étaient d'une part possibles et d'autre part donnaient les résultats les plus reproductibles.

II) QUELQUES PRODUITS ORGANIQUES A L'ETAT SOLIDE

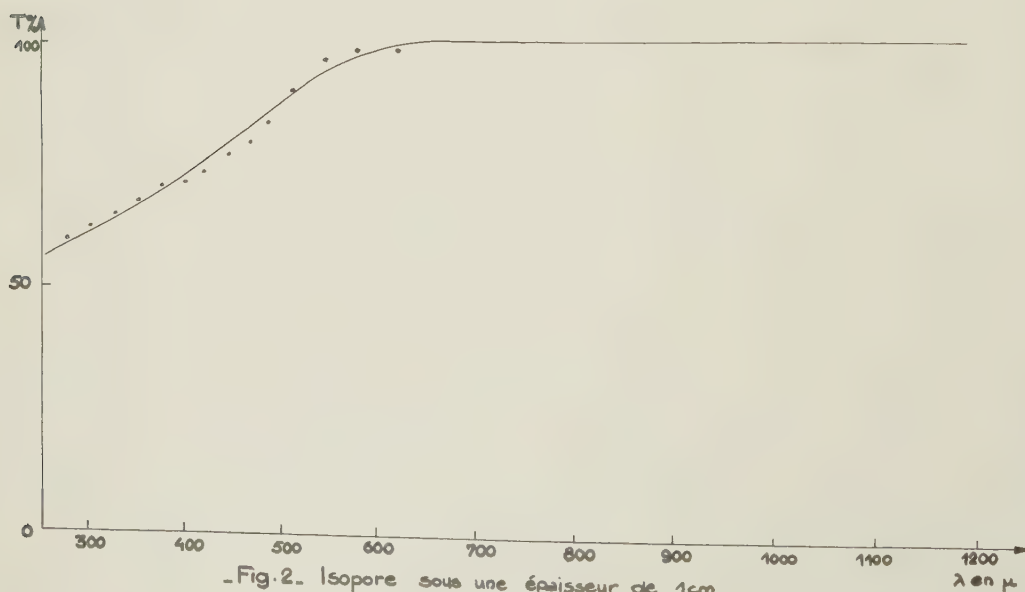
Pour aucun des corps étudiés dans cette partie, nous n'avons pu obtenir de monocristaux qui puissent être utilisés dans les conditions expérimentales précisées plus haut. C'est donc à partir de produits en poudre que les spectres ont été réalisés. Actuellement le laboratoire se préoccupe de reprendre et de compléter l'étude des cristaux organiques à partir de conditions expérimentales plus rigoureuses.

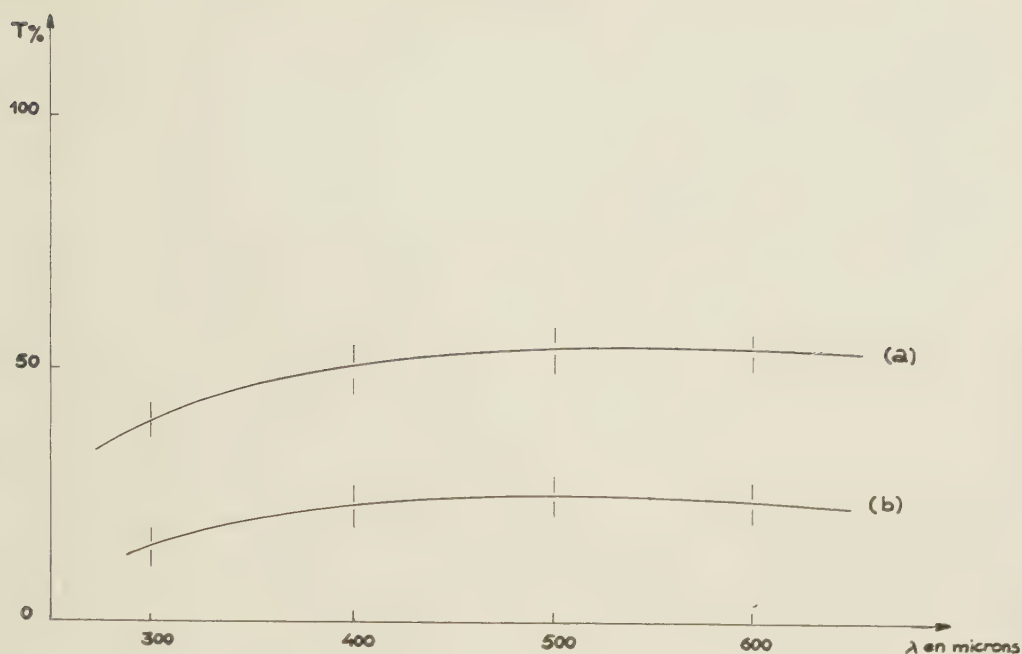
Nous avons utilisé des fentes de 15 mm de largeur, c'est à dire que nous disposions d'une résolution allant de $1,3 \text{ cm}^{-1}$ autour de 300 microns à $0,8 \text{ cm}^{-1}$ pour 600 microns. L'étude n'a pas été poursuivie au delà de 640 microns car notre but était seulement de constater ou non l'existence de bandes d'absorption pour des fréquences anormalement basses.

Anthracène :



Ce corps s'est avéré impossible à pastiller comme nous l'avons déjà fait remarquer. Par contre, sa grande solubilité dans le benzène, nous a conduit tout naturellement à employer une méthode d'échantillonnage par dissolution suivie d'évaporation. C'est donc intimement mêlé à du polystyrène que l'anthracène est placé sur la fente d'entrée du spectromètre. La figure 2 montre le spectre du polystyrène qui est presque complètement transparent dans cette région, sous l'épaisseur choisie (1 mm à 1,5 mm).

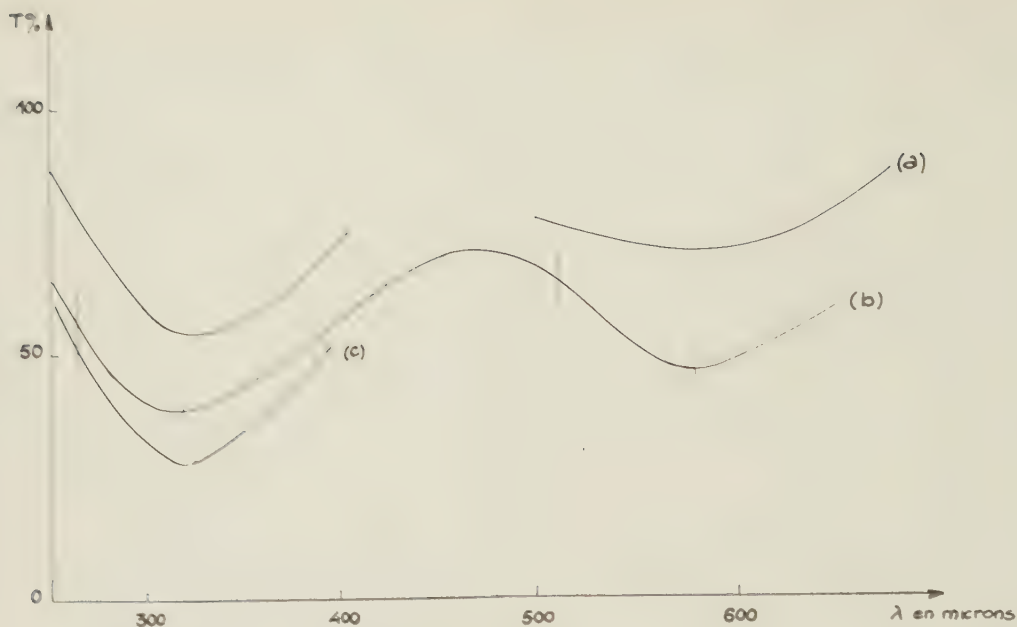




- Fig.3- Anthracène (a) ~ 30 mg par cm^2
(b) ~ 60 mg par cm^2

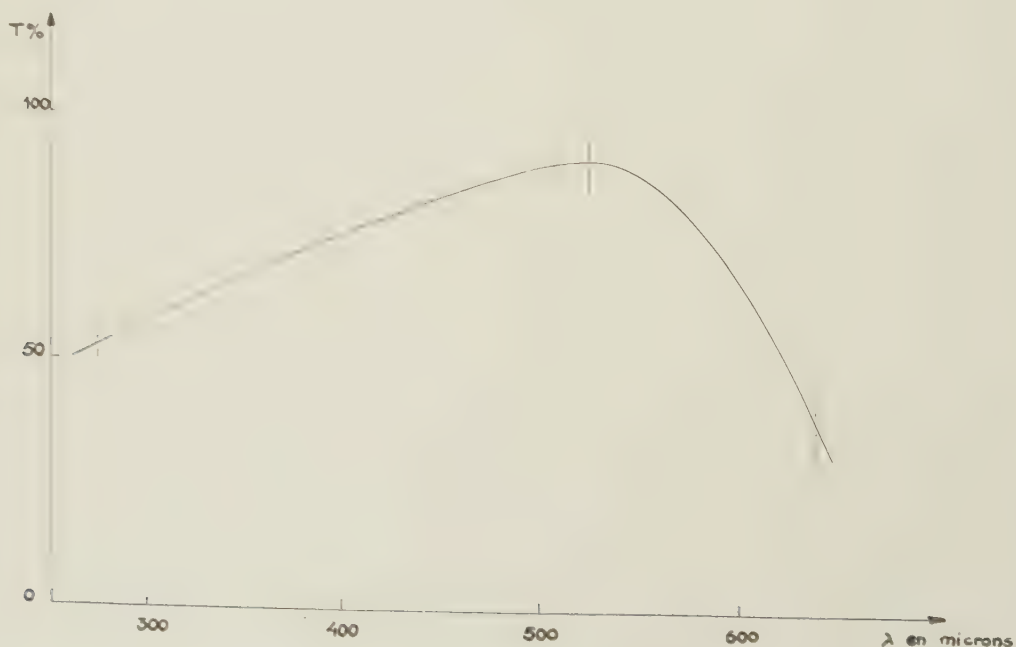
La figure 3 montre la transmission de l'anthracène. La courbe (a) est obtenue à partir d'une quantité de matière égale à 30 milligrammes par centimètre carré et la courbe (b) à partir d'une quantité deux fois plus élevée. On remarque une absorption continue sur tout le spectre. Les deux courbes semblent descendre légèrement du côté des courtes longueurs d'onde sans que l'on puisse cependant affirmer l'existence d'un maximum d'absorption. Il faut remarquer que les quantités d'anthracène mises sur la fente d'entrée du spectromètre sont considérables vis à vis de celles employées pour les plus courtes longueurs d'onde.

Bromoanthracène :  Nous avons réalisé des pastilles avec le bromoanthracène mélangé aussi bien que possible à du téflon. Les concentrations employées ici sont encore plus élevées que précédemment : 80 mg/cm^2 pour la courbe (a) ; 100 mg/cm^2 pour la courbe (b) ; 160 mg/cm^2 pour la courbe (c) (Fig. 4). Ceci vient principalement des bromes substitués qui alourdissent notablement la molécule. En plus de l'absorption continue, nous avons pu mettre en évidence ici, deux maxima à 319 microns ($31,4 \text{ cm}^{-1}$) et 582 microns ($17,1 \text{ cm}^{-1}$). Ceci laisse à penser que l'anthracène pourrait bien aussi présenter ce phénomène, mais seulement pour des fréquences plus élevées du fait de la légèreté relative de la molécule.



- Fig.4- 9.bromo-anthracène : (a) ~ 80 mg par cm^2
 (b) ~ 100 mg par cm^2
 (c) ~ 160 mg par cm^2

Benzanthracène :  L'échantillon est obtenu ici par dissolution dans du tétrachlorure de carbone avec de la vaseline. L'évaporation laisse une pommade homogène que l'on étend sur une lame de silice. Le spectre met en évidence une absorption continue avec éventuellement un maximum à chaque extrémité (Fig.5).

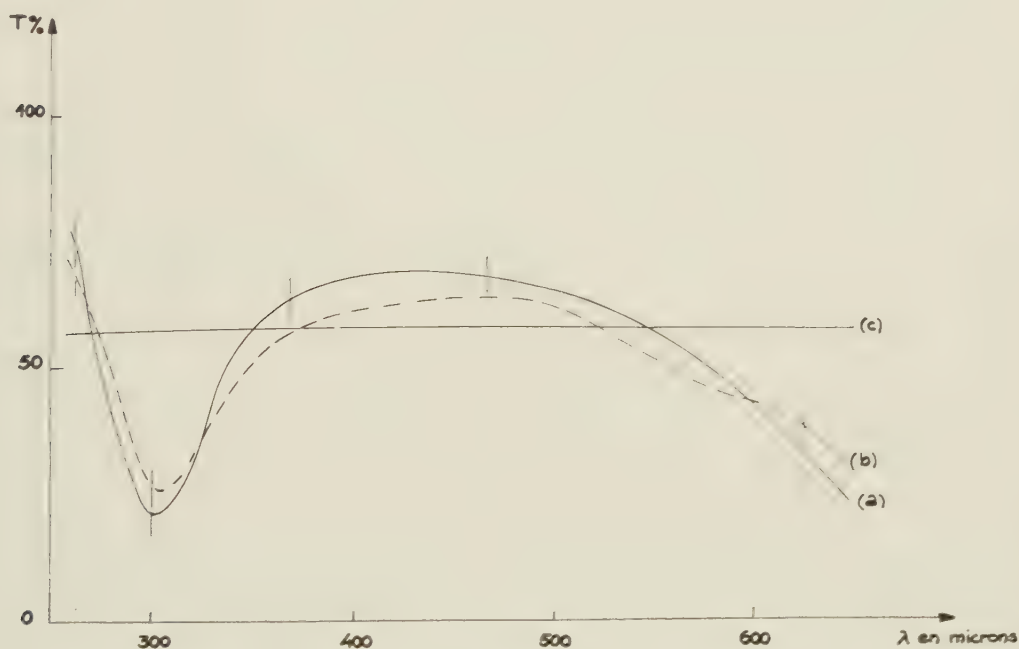


- Fig.5- 1-2 Benzantracène

Anthraquinone :



Nous avons utilisé ici, parce que cela était possible, deux techniques différentes d'obtention de l'échantillon. Les courbes de transmission obtenues sont représentées sur la figure 6. La courbe (a) donne l'absorption de 90 milligrammes d'anthraquinone dissous dans une plaquette en polystyrène de trois centimètres carrés, après dissolution dans le benzène et évaporation. La courbe (b) se rapporte au spectre de la même quantité d'anthraquinone répartie en pastille pures, sans support. Les deux résultats sont quelque peu différents ; mais cette différence n'est pas suffisamment importante pour que l'on puisse en tirer des conclusions. Par ailleurs, les points communs sont évidents : toujours une absorption continue avec un maximum très net aux environs de 310 microns ($32,3 \text{ cm}^{-1}$) et sans doute un autre maximum au delà de 650 microns. La bande à $32,3 \text{ cm}^{-1}$ est de loin la plus nette que nous ayons obtenue à partir de ces composés organiques solides.



-Fig.6- Anthraquinone (a) ~ 30mg par cm^2 (mélangé à du polystyrène)
 (b) ~ 20mg par cm^2 (en pastille à l'état pur)
 (c) dissous dans le tétrachlorure de carbone

Phénanthrène :



(Fif. 7). La courbe (a) donne le spectre obtenu à partir de phénanthrène dissous dans le tétrachlorure de carbone et formé en plaque sur une lame de silice après évaporation. Cette méthode est d'un emploi extrêmement peu fréquent car en général le résidu d'évaporation est aussi pulvérulent que le produit initial. Cependant l'épaisseur de l'échantillon ainsi obtenu est forcément limitée (ici environ 80 milligrammes répartis sur trois centimètres carrés). La courbe (b) donne le spectre de 100 milligrammes de phénanthrène mélangés en pommade avec de la vaseline, étendus sur une lame de silice.

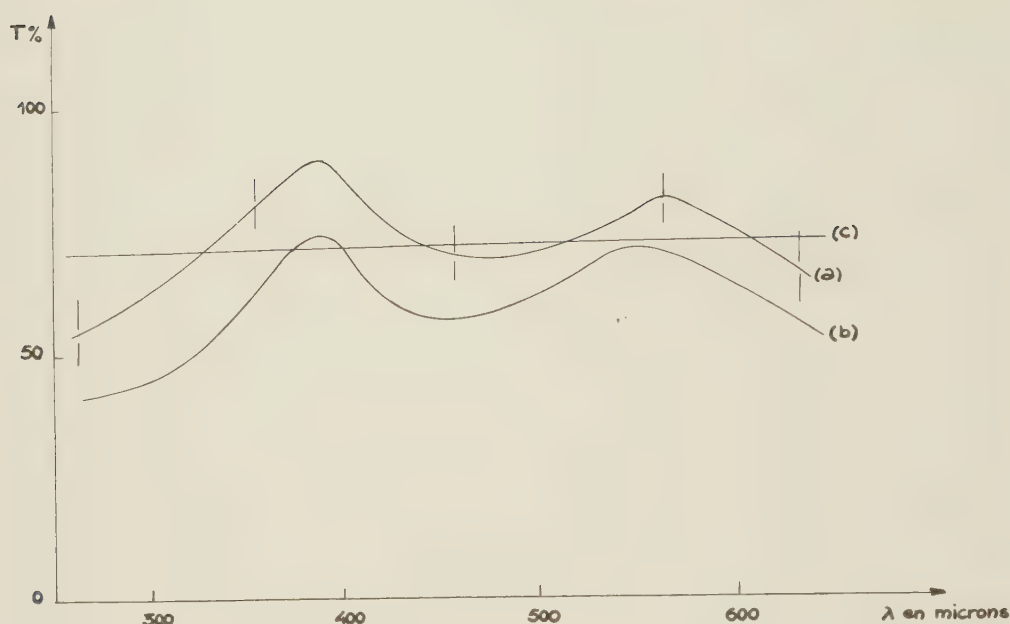
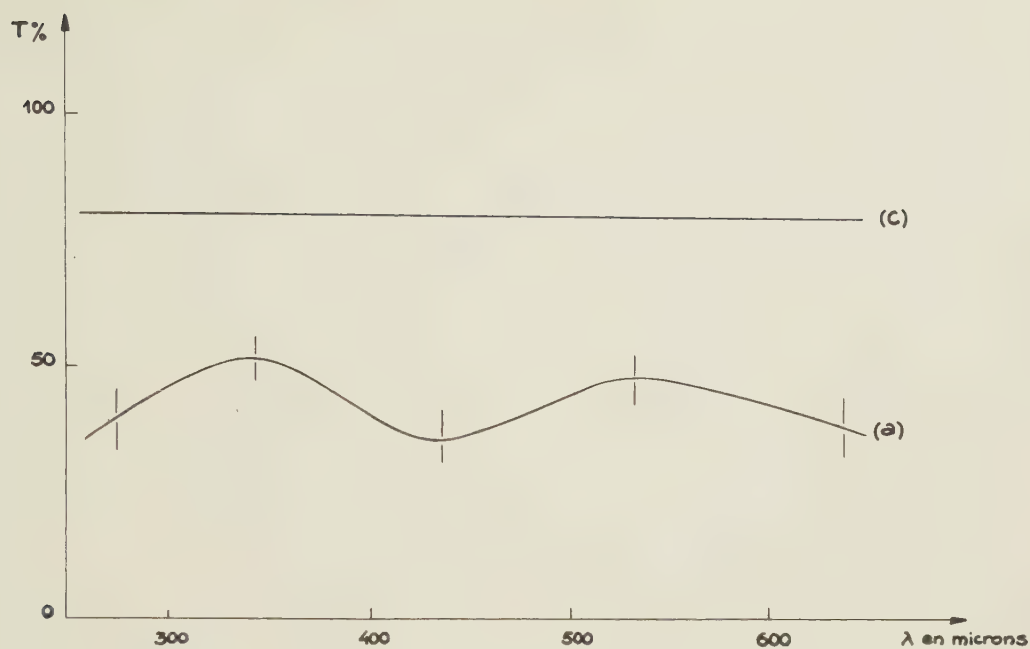


Fig.7. Phénanthrène : (a) sur lame de silice après dissolution et évaporation
(b) ~ 100 mg sur lame de silice mélangé à de la vaseline
(c) ~ 100 mg à l'état dissous

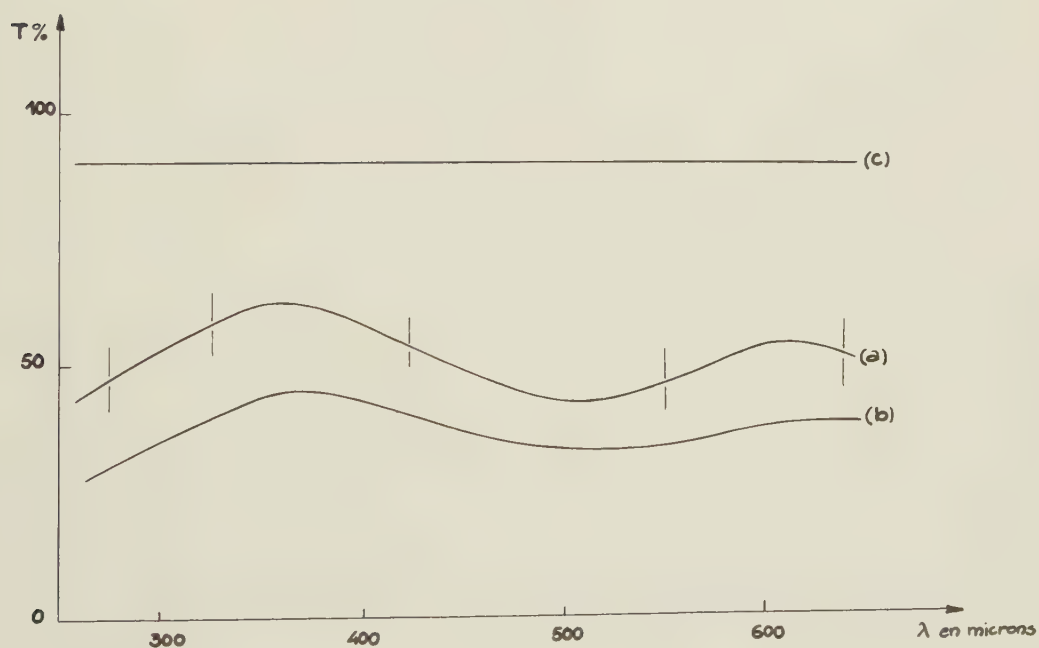
Les deux résultats, absolument cohérents montrent un maximum large et peu intense aux environs de 450 microns ($22,2 \text{ cm}^{-1}$) et en laissent prévoir deux autres, l'un au-dessous de 250 microns, l'autre au-dessus de 650 microns.

Acide β -oxynaphtoïque : Oc1ccc2cc(C(=O)O)ccc2c1 (Fig.8). Avec ce composé nous avons pu obtenir très facilement des pastilles de produit pur. La courbe (a) (50 mg/cm^2) met en évidence une très forte absorption continue avec un maximum très faible vers 425 microns ($23,5 \text{ cm}^{-1}$). Il apparaît donc que ce phénomène insolite n'est pas un privilège des produits anthracéniques comme auraient pu le faire penser les exemples précédents.

Ester méthylique de l'acide β -oxynaphtoïque : (Fig.9) La technique d'obtention des échantillons est la même que pour l'acide. Les courbes (a) (100 mg/cm^2) et (b) (50 mg/cm^2) montrent la grande analogie qui existe entre les transmissions des deux composés. Le maximum d'absorption semble simplement se déplacer vers les plus basses fréquences (500 microns environ soit 20 cm^{-1}).

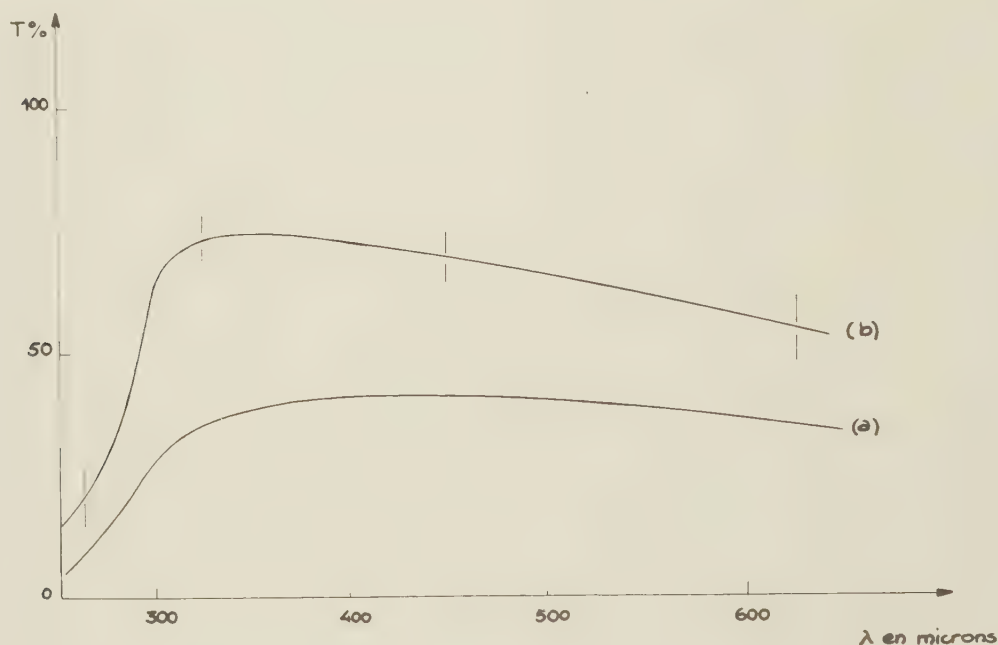


- Fig. 8 - Acide β oxynaphtoïque (a) en pastille (50 mg par cm²)
(c) ~ 200 mg à l'état dissous



- Fig. 9 - Ester méthylique de l'acide β -oxynaphtoïque
(a) ~ 50 mg par cm²
(b) ~ 100 mg par cm²
(c) à l'état dissous

Cholestérol $C_{27}H_{44}O$ - Sitostérol $C_{29}H_{50}O$: On sait que les stérols possèdent un spectre extrêmement riche en infra-rouge, dans les octaves d'ordre moins élevé que la région de notre étude. On peut voir que les grandes longueurs d'onde sont également absorbées, au moins d'une façon continue. La courbe (a) de la figure 10 donne la transmission de 75 mg/cm^2 de sitostérol dissous dans le benzène avec du polystyrène et après évaporation ; la courbe (b) procède de la même étude pour 40 mg/cm^2 de cholestérol.



- Fig.10 - (a) Sitostérol (40 mg par cm^2)
(b) Cholestérol (75 mg par cm^2)

III) ACTION DE LA DISSOLUTION DE CES COMPOSES

Afin d'obtenir des renseignements supplémentaires, et éventuellement une base de départ pour l'élaboration d'une théorie, nous avons repris les spectres de certains des composés étudiés mais cette fois à l'état dissous dans le tétrachlorure de carbone. A cet effet, nous avons utilisé la cuve à liquide précédemment décrite. Cette dernière recouvre la surface de la fente d'entrée du spectromètre. Les résultats obtenus sont représentés par les courbes de transmission (c) pour l'anthroquinone (Fig. 6), le phénanthrène (Fig. 7), l'acide β -oxynaphtoïque (Fig. 8) et l'ester méthylique de l'acide précédent (Fig. 10). Les quantités de produits dissoutes dans le tétrachlorure sont respectivement 100 mg, 100 mg, 200 mg, et la quantité correspondant à la saturation. On remarque que pour les quatre composés, les maximum d'absorption disparaissent complètement. L'absorption continue est considérablement affaiblie dans le cas de l'acide et de l'ester β -oxynaphtoïque, mais elle reste importante pour l'anthraquinone et le phénanthrène.

IV) DISCUSSION DES RESULTATS

Nous ne ferons pas ici la théorie de ce phénomène, pour les raisons que nous avons déjà données. Nous nous contenterons de quelques hypothèses tout à fait qualitatives la vérification de chacune d'elles étant à faire. Notons tout d'abord qu'il serait nécessaire de mettre au point un dispositif expérimental permettant de reprendre l'étude de ces cristaux organiques à température variable. Ainsi depuis les niveaux très bas (température de l'air liquide par exemple) jusqu'à la température de fusion et au delà, on pourrait suivre l'évolution de l'absorption continue et des bandes. D'une part, les renseignements obtenus seraient beaucoup plus complets, d'autre part on pourrait établir une corrélation entre les résultats spectrométriques et la dislocation progressive de la structure. De plus il n'est pas certain que l'état dissous, par l'introduction d'un corps étranger comme le tétrachlorure de carbone, laisse la molécule dans le même état.

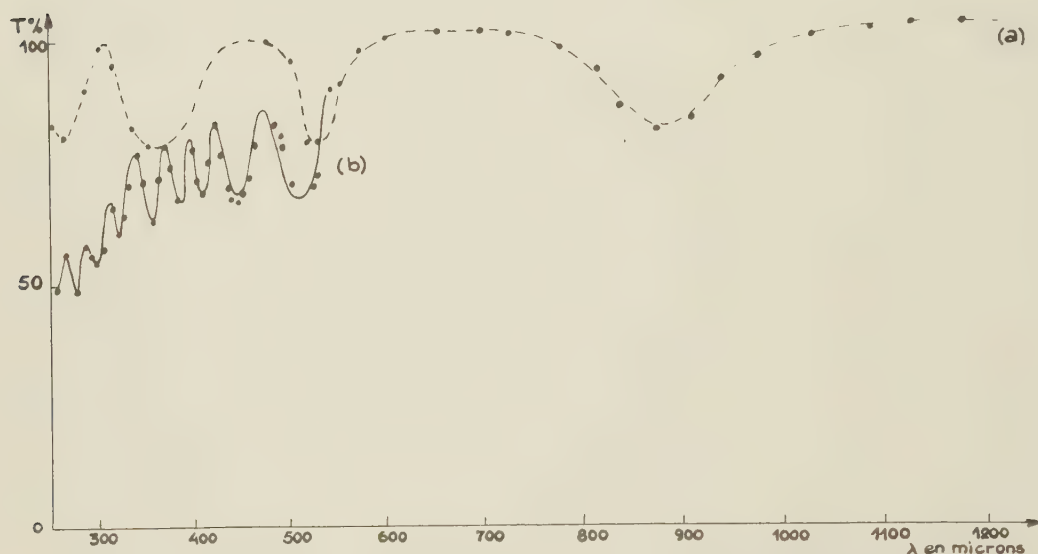
Quoiqu'il en soit, il semblerait que ce spectre inattendu de basses fréquences soit le résultat de vibrations externes, puisque la destruction de structure le fait pratiquement disparaître. Il reste à expliquer pourquoi ces vibrations externes sont actives en absorption. Il n'est évidemment pas question de faire appel à de quelconques phénomènes de relaxation, car ils sont impensables à des fréquences aussi élevées. Un couplage de fréquences actives pourrait être envisagé, par le truchement d'une forte interaction anharmonique ; cependant cela est peu probable. L'anharmonicité en effet est déjà un phénomène du second ordre pour des cristaux polaires où les liaisons sont très fortes ; dans le cas des cristaux organiques où les liaisons sont relativement fragiles, on conçoit mal un effet aussi important. De plus le couplage se fait toujours sur un grand nombre de fréquences et il ne peut guère en résulter que des maxima d'absorption larges et relativement peu intenses : la bande de l'anthraquinone échappe totalement à cette catégorie.

On peut concevoir également, et c'est peut-être ce qui est le plus plausible, une déformation du nuage électronique de chaque molécule, modifiant aussi la répartition des charges et créant un moment dipolaire secondaire. Chacune de ces grosses molécules en effet possède une orbitale très étendue et qui empiète très certainement sur le domaine nécessaire à chacune de ses voisines dans le cristal. Les fréquences qui résulteraient d'une telle déformation seraient en tout cas assez basses, du fait de la faible constante de force ainsi mise en jeu. Il est bien évident que seul le calcul peut permettre d'affirmer cette hypothèse. L'étude à température variable devrait d'ailleurs être très utile dans cet ordre d'idée.

V) SPECTRES DE QUELQUES CORPS NECESSAIRES A L'ETUDE PRECEDENTE

Nous avons parlé d'une méthode d'échantillonnage pour l'étude des composés solides où nous étendions sur une lame de silice une pommade mixte de vaseline et du corps à étudier. Afin d'atteindre l'absorption absolue il fallait bien sûr connaître les spectres de la lame de silice utilisée et de la vaseline.

Lames de silice : La figure II représente les courbes donnant l'absorption pour une lame de silice de 250 microns d'épaisseur (courbe a) et de 1 millimètre d'épaisseur (courbe b).



- Fig.11 - Lames de Silice - Epaisseur 250 μ (a) et 1000 μ (b)

On remarque que la lame la plus mince donne pour tout le domaine une transparence quasi totale depuis 300 microns jusque 1100 microns. Cependant on relève trois bandes à 372 microns, 528 microns et 870 microns. Il est logique d'attribuer ces bandes à un phénomène d'interférences dues aux réflexions multiples à l'intérieur de la lame. Ceci va nous permettre de déterminer approximativement l'indice de réfraction de la silice fondue dans cette région [41]. Notons auparavant le caractère vraiment sommaire de cette étude: la lame de silice est placée sur la fente d'entrée où le faisceau lumineux converge; l'incidence sur la lame prend donc un grand nombre de valeurs autour de la normale.

L'incidence la plus grande que nous puissions avoir est voisine de douze degrés quarante minutes. Or, l'intensité lumineuse transmise est donnée par :

$$I(t) = \frac{T^2}{I + R^2 - 2R \cos \varphi}$$

avec $\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2ne \cos \theta$; θ étant l'angle d'incidence, T le coefficient de transmission, R le coefficient de réflexion. Pour $\theta = 0$, l'intensité est donnée au centre de la frange sombre par :

$$I(t) = \left(\frac{T}{1+R} \right)^2 \quad \text{et } 2ne = (2k+1) \frac{\lambda}{2}$$

Pour la même radiation mais avec l'incidence la plus grande, l'intensité lumineuse serait :

$$I'(t) = \frac{T^2}{1+R^2 - 2R \cos \varphi}$$

avec : $\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} 2ne \cos \theta_{\max}$

Posons : $\varepsilon = \frac{2\pi}{\lambda} 2ne (1 - \cos \theta_{\max})$

soit $\cos \varphi = -\cos \varepsilon \sim \frac{\varepsilon}{2} - 1$ et $I'(t) = \frac{1}{\left(\frac{R+1}{T}\right)^2 - \frac{R}{T^2} \varepsilon^2}$

D'où l'on déduit :

$$\frac{I'(t)}{I(t)} = 1 + I'(t) \frac{R}{T^2} \varepsilon^2 \simeq 1 + \left(\frac{T}{1+R} \right)^2 \frac{R}{T^2} \varepsilon^2$$

ou

$$\frac{I'(t)}{I(t)} = 1 + \frac{R}{(1+R)^2} \cdot \varepsilon^2$$

Ici on a :

$$n \sim 2,6 ; 1 - \cos \theta_{\max} \sim 25 \cdot 10^{-3}$$

Ce qui donne :

$$R \sim 0,2 ; T \sim 0,8 ; \varepsilon^2 = 0,68 \frac{e^2}{\lambda^2}$$

Et

$$\frac{I'(t)}{I(t)} = 1 + 0,1 \left(\frac{e}{\lambda} \right)^2$$

Pour

$$\begin{cases} e = 250 \text{ microns} \\ \lambda = 500 \text{ microns} \end{cases} \quad \frac{e}{\lambda} = 0,5 \quad \text{et} \quad \frac{I'(t)}{I(t)} = 1,025$$

$$\begin{cases} e = 1000 \text{ microns} \\ \lambda = 500 \text{ microns} \end{cases} \quad \frac{e}{\lambda} = 2 \quad \text{et} \quad \frac{I'(t)}{I(t)} = 1,4 \quad \begin{matrix} I(t) \sim 0,45 \\ I'(t) \sim 0,65 \end{matrix}$$

Ceci peut donc expliquer le peu de netteté du phénomène avec la lame la plus épaisse, mais n'intervient pas pour rendre compte de la "luminosité trop grande" des franges sombres avec la lame de 250 microns d'épaisseur.

En ne tenant donc compte que de l'incidence normale moyenne, le centre des franges sombres sera donné par :

$$2ne = (2k+1) \frac{\lambda}{2}$$

où n représente l'indice (inconnu) de la silice, e l'épaisseur de la lame, λ la longueur d'onde correspondant au centre de la frange sombre et k l'ordre d'interférence. En choisissant par exemple les franges à 372 microns et 528 microns on aura :

$$(2k + 1) 528/2 = \left[2(k + 1) + 1 \right] 372/2$$

$$k = \frac{1}{2} \frac{3 \cdot 372 - 528}{528 - 372} = 1,89$$

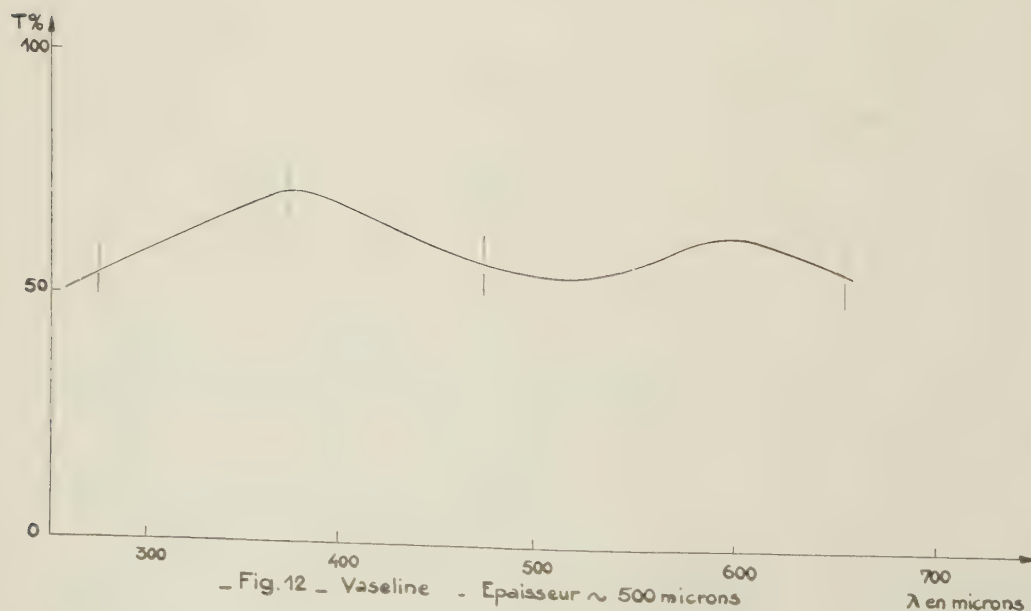
donc : $\lambda = 528$ microns correspond à $k = 2$
ce qui donne : $n = 2,640$

$\lambda = 372$ microns correspond à $k = 3$
ce qui donne : $n = 2,604$

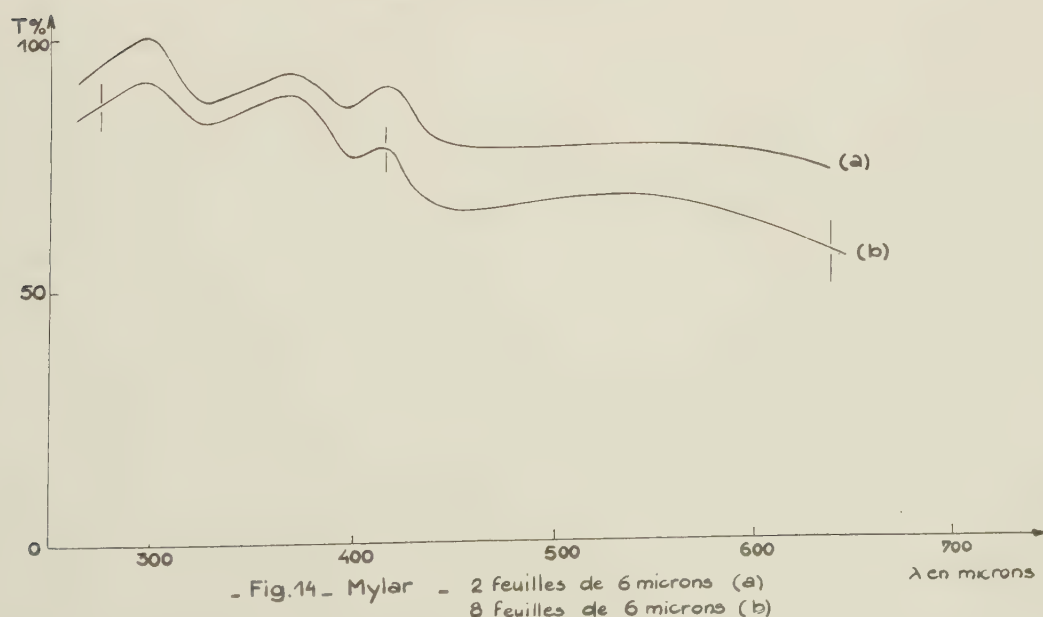
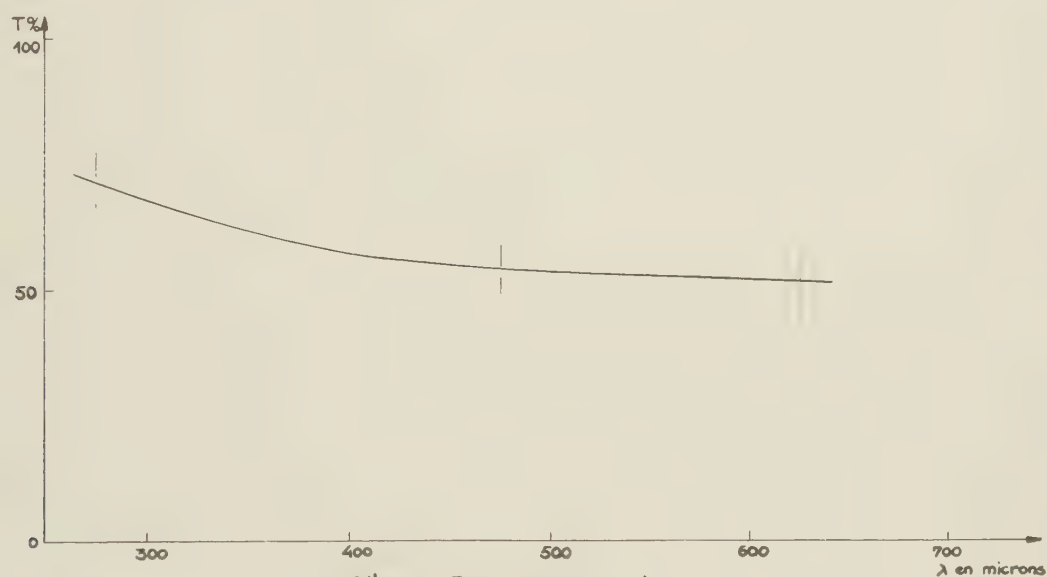
$\lambda = 870$ microns correspond à $k = 1$
ce qui donne : $n = 3,610$

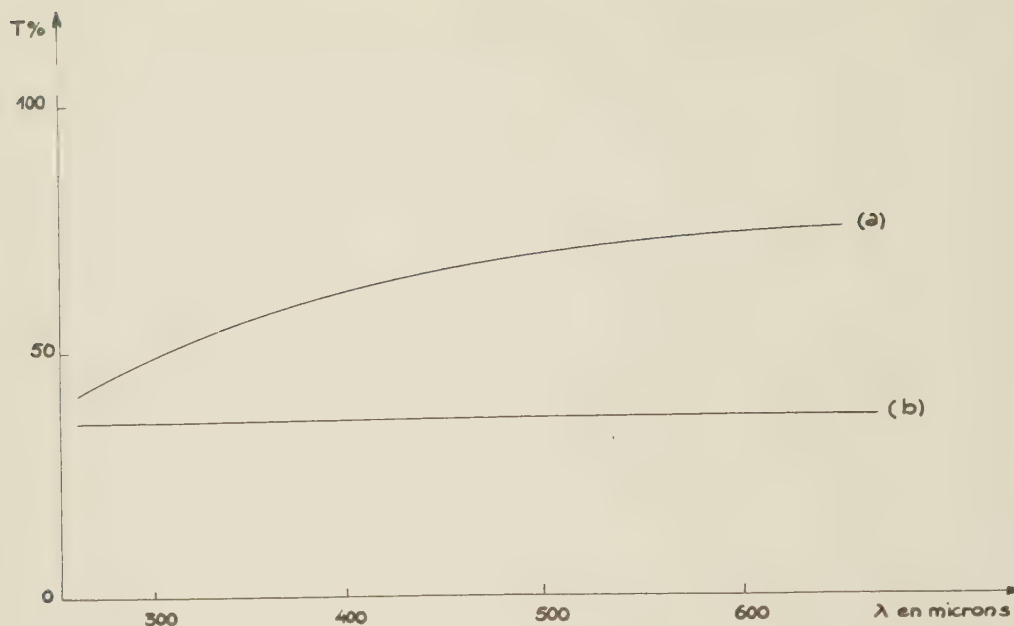
Les valeurs trouvées pour l'indice de réfraction s'écartent entre elles de moins de 2 %.

Vaseline : La courbe de la figure 12 montre l'absorption de la vaseline sous une épaisseur d'environ 1 millimètre, à vrai dire assez mal définie. On constate une transmission moyenne de l'ordre de 60 % avec semble-t-il un maximum d'absorption vers 500 microns. On serait tenté de classer cette observation dans la même catégorie que celles relatives aux composés organiques précédents. Cependant la notion de structure est assez mal définie pour un corps pâteux.



Pour l'étude à l'état dissous signalée plus haut nous avons été amené à utiliser une cuve à liquide. Il fallait disposer de "fenêtres" suffisamment rigides non attaquées par le solvant et aussi transparentes que possible entre 300 microns et 640 microns. Nous nous sommes tournés tout naturellement vers les matières plastiques et en particulier vers le rilsan et le therphane (ou mylar) qui semblaient présenter les qualités mécaniques requises. Les figures I3 et I4 représentent la transmission du rilsan et du therphane. On peut affirmer que les absorptions sont comparables et seule sa grande rigidité nous fera choisir le rilsan pour la construction de la cuve à liquide. Le mylar présente un spectre quelque peu ondulé, ce que l'on peut peut-être attribuer ici également à un phénomène d'interférences.





- Fig.15 - Tétrachlorure de Carbone - Epaisseur $\sim 1,5$ mm (a)
Cuve avec tétrachlorure de Carbone (b)

La figure 15 représente les courbes de transmission de tétrachlorure de carbone (courbe a) sous une épaisseur de l'ordre de 1,5 millimètres, et de la cuve à liquide remplie de CCl_4 dont les fenêtres sont deux feuilles de rilsan d'épaisseur 50 microns chacune. La transmission du tétrachlorure de carbone augmente avec la longueur d'onde et c'est le contraire pour le rilsan ; il se trouve alors que la cuve pleine de CCl_4 présente une transmission pratiquement continue sur tout le spectre et de l'ordre de 40 %

Nous terminerons ce chapitre en insistant sur le fait que ces quelques éléments ne sauraient constituer une étude dont l'intérêt et la complexité sont évidents. Il n'est pas douteux que ces vibrations de très basses fréquences dans les cristaux organiques à grosses molécules conduisent à un approfondissement de la connaissance des structures et des liaisons intermoléculaires.

Chapitre III -

SPECTRES SECONDAIRE D'HALOGENURES ALCALINS

Dans cette partie de notre travail nous allons décrire les résultats expérimentaux obtenus à partir de huit halogénures alcalins. Nous donnerons les spectres d'absorption de ces composés entre 300 microns et 1200 microns ; nous fournirons ensuite quelques éléments susceptibles de servir de base à une interprétation.

I) LA PARTIE EXPERIMENTALE DE CETTE ETUDE

On sait que les halogénures alcalins se montrent très absorbants au voisinage de la fréquence fondamentale. Pour le chlorure de sodium par exemple, la bande correspondante ne peut être correctement isolée que pour des échantillons dont l'épaisseur est inférieure à un micron. Il n'est évidemment pas question d'étude sur des lames monocristallines qu'il est impossible d'obtenir aussi minces. Loin de la fréquence fondamentale, comme c'est le cas pour notre propos, les halogénures redeviennent relativement moins absorbants, et la technique des lames cristallines, en ce qui concerne l'échantillonnage, peut de nouveau être envisagée avec quelques chances de succès. Nous l'avons déjà dit, cette méthode est de beaucoup la meilleure pour des raisons d'homogénéité faciles à saisir ; de plus, comme l'on prétend ici atteindre les propriétés du réseau cristallin lui-même, il convient d'opérer autant que faire se peut, avec des échantillons dont la symétrie est intacte. Hélas, il ne nous a pas été possible d'obtenir des monocristaux pour tous les halogénures alcalins que nous nous étions proposés d'étudier. Seuls, le chlorure de sodium et le bromure de potassium ont pu être trouvés sous forme de lames monocristallines suffisamment grandes pour recouvrir la fente d'entrée du spectromètre ; la difficulté est bien en effet, comme nous l'avons déjà souligné, de remplir à la fois des conditions de grandes dimensions et de faible épaisseur.

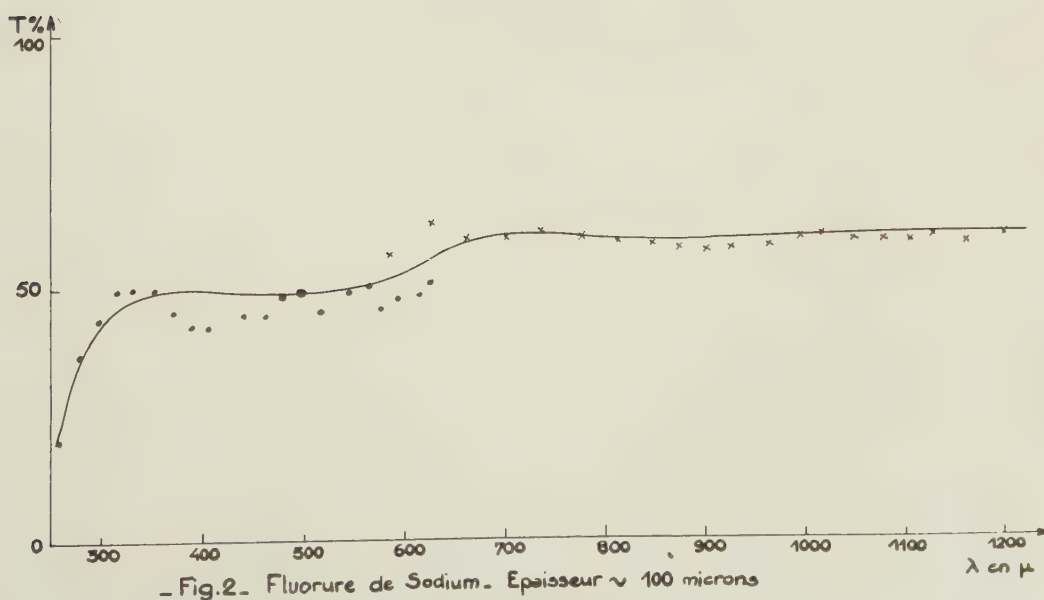
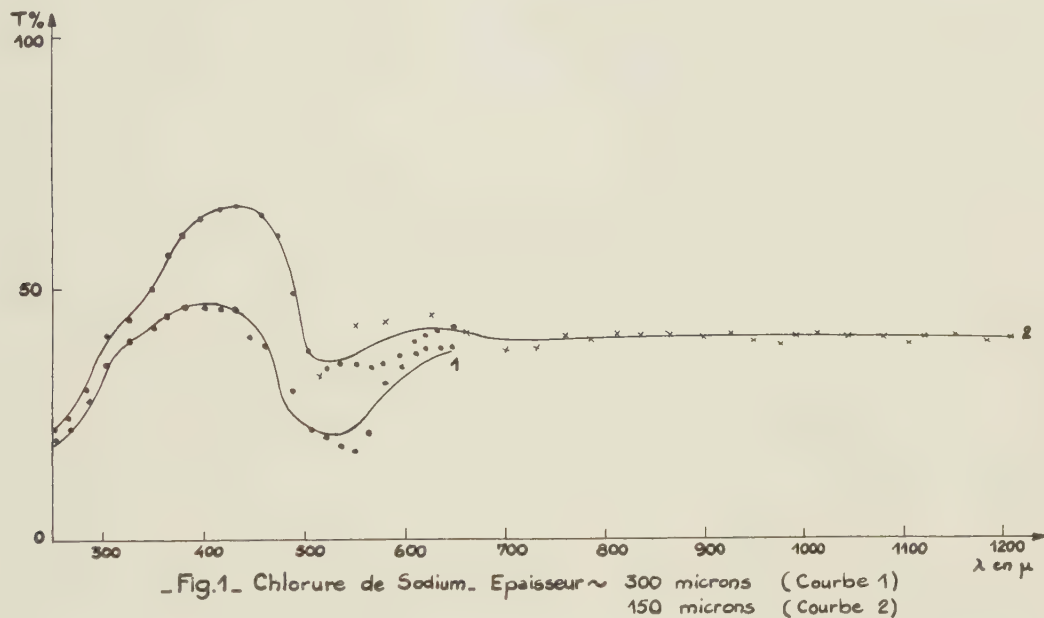
Il s'agissait donc, pour les autres halogénures alcalins, de trouver une technique de remplacement, parmi celles que nous avons décrites au chapitre précédent, et qui ne perturbe pas le spectre d'absorption, par comparaison avec celui obtenu sur des monocristaux. Nous avons effectué ce travail préliminaire sur le chlorure de sodium et le bromure de potassium, puisqu'au- si bien nous les possédions en monocristaux. Deux méthodes ont pu être éliminées très rapidement celle de la dissolution dans un solvant approprié suivie d'évaporation sur un support (plastique ou silice) et celle du mélange avec de la vaseline, également sur un support rigide. Il est en effet impossible ainsi d'obtenir des échantillons homogènes et les spectres qui en résultent sont absolu- ment incohérents. Pour la première méthode citée, de plus, les seules solutions d'halogénures alcalins, à concentrations suffisamment élevées, sont des solutions aqueuses ; or, le résultat des évaporations de ces solutions aqueuses donne généralement une poudre répartie anarchiquement sur le support et dont la fragilité augmente quand on veut éliminer totalement l'eau résiduelle ; comme il est impensable, pour des raisons évidentes, de travailler sur des échantillons non des- séchés, on voit que cette méthode est totalement inutilisable.

Une troisième technique a retenu notre attention un peu plus longtemps, en nous intrigant par les résultats qu'elle donne et en nous posant un problème que nous n'avons d'ailleurs pas résolu. Il s'agit de la méthode des pastilles de "téflon" décrite au chapitre précédent. Nous avons constaté ici que le spectre d'absorption reste qualitativement le même qu'avec des lames monocristallines, c'est à dire que la position et l'allure des maximums d'absorption sont identi- ques dans les deux cas, mais la valeur de l'absorption devient anormalement grande. Ainsi, avec du bromure de potassium, une pastille de téflon contenant douze milligrammes de produit, équi- valente par conséquent à un échantillon ayant vingt microns d'épaisseur, absorbe autant qu'une lame monocristalline de cent cinquante microns d'épaisseur. Nous avons cherché en vain une ex- plication à ce résultat insolite, pour finir par abandonner totalement ce mode d'obtention des échantillons.

La seule méthode conservée est finalement celle des pastilles obtenues par compres- sion de la poudre pure. Là encore, nous avons constaté une absorption plus forte que pour les mo- nocristaux, mais l'écart est négligeable en regard du précédent. On peut toutefois suggérer une explication à ce phénomène. Nous verrons, dans l'interprétation théorique des résultats, que l'on peut rendre compte de l'absorption en dehors de la fréquence fondamentale, en perturbant la symé- trie du réseau par action de l'effet isotopique. Ceci veut dire que l'état d'organisation du réseau joue un grand rôle en l'occurrence ; or, qui peut prétendre que ce réseau est aussi bien organisé dans les pastilles que dans les monocristaux, après les opérations de broyage et de compression inter- pestives que l'on fait subir à la poudre ? La désorganisation serait alors encore plus importante quand un milieu dispersant (téflon) intervient dans le pastillage. De plus, les grains très nom- breux, sont séparés les uns des autres, ce qui risque d'entraîner une action non négligeable des atomes extrêmes et introduit une distribution des phases plus compliquée que dans un solide ho- mogène. Sous ces réserves, il a donc été possible d'obtenir les spectres d'absorption de huit ha- logénures alcalins, entre trois cents et douze cents microns.

a) Le chlorure de sodium : (Fig.I)

La courbe présente un léger point d'inflexion à 325 microns, un maximum de transparence aux environs de 425 microns et une bande d'absorption assez marquée à 530 microns ensuite l'absorption est continue, la transmission atteignant quarante pour cent avec une lame cristalline de 150 microns d'épaisseur. La disposition des points expérimentaux ainsi que le raccordement des deux domaines spectraux donnent une idée de la précision des résultats.

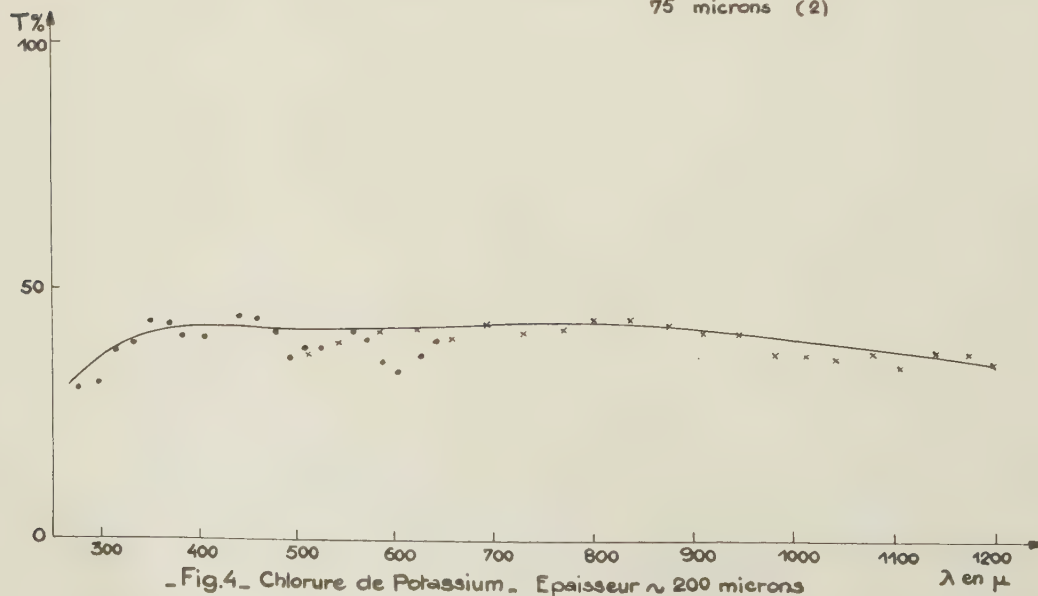
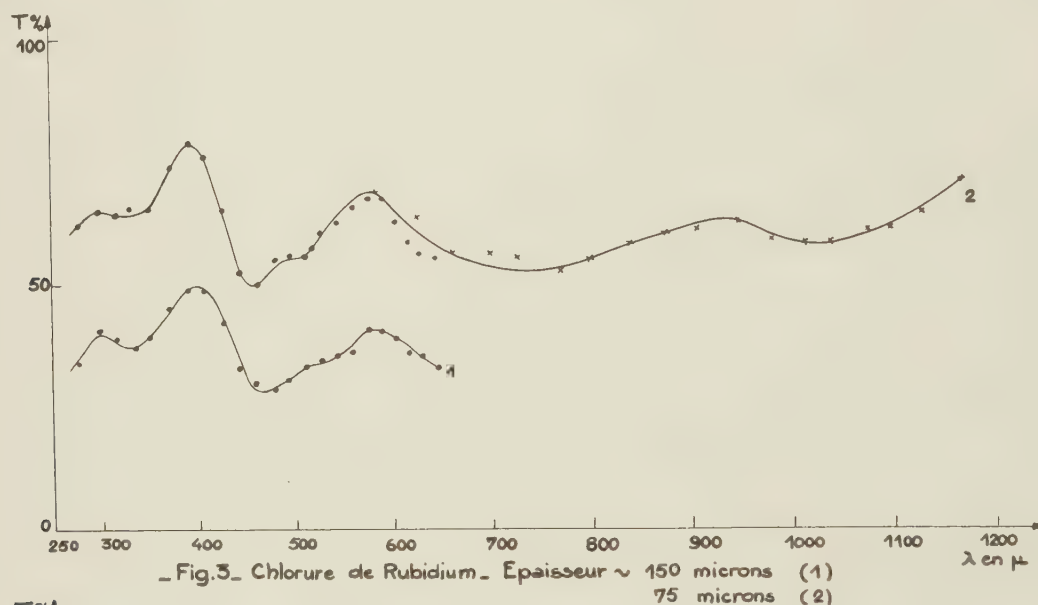


b) Le fluorure de sodium : (Fig. 2)

Cet halogénure nous a procuré quelques difficultés supplémentaires en raison de la très grande facilité avec laquelle, il fixe la vapeur d'eau atmosphérique. De plus il attaque très rapidement les pièces métalliques, en particulier les divers éléments de la matrice à pastille. La transmission est presque uniforme ; la décroissance du côté des courtes longueurs d'onde est attribuable à l'influence de la fréquence fondamentale ; un maximum d'absorption, très faible peut être admis aux environs de 420 microns.

c) Le chlorure de rubidium : (Fig. 3)

Les bandes sont nettement marquées à 330, 460, 515, 750 et 1025 microns. C'est aussi l'halogénure qui a le spectre le plus peuplé. Là aussi nous avons eu quelques difficultés dues au caractère hygroscopique du composé. De plus les pastilles se sont montrées être d'une grande fragilité.

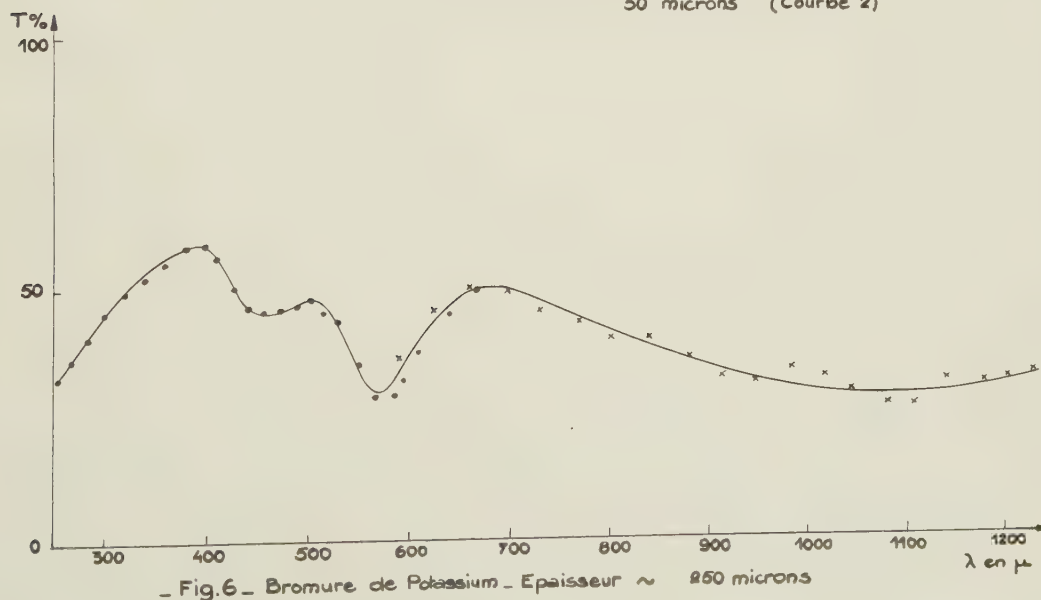
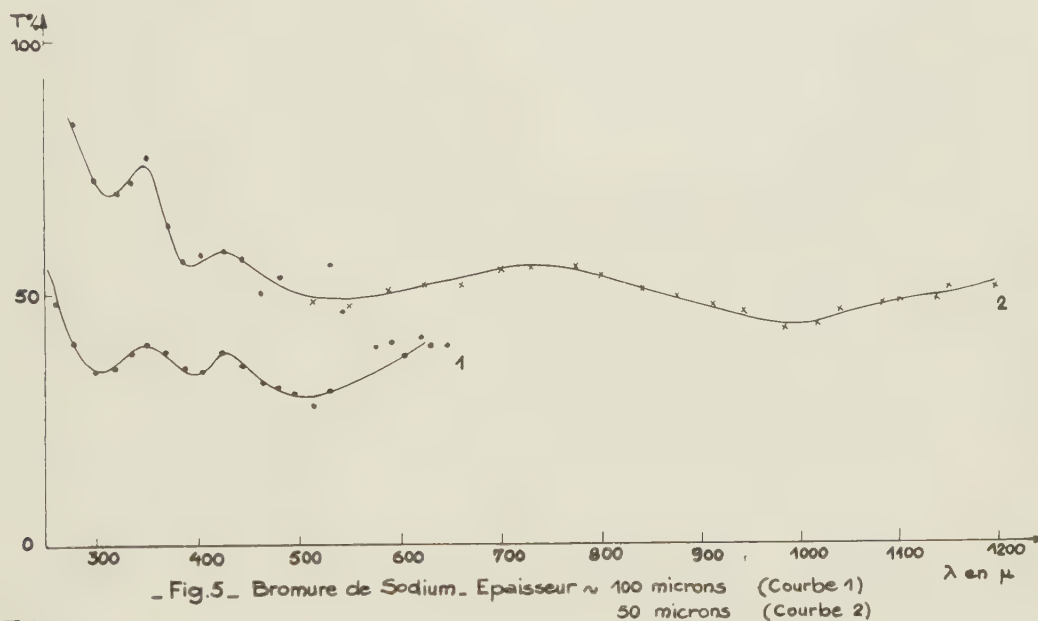


d) Le chlorure de Potassium : (Fig.4)

La transmission est de l'ordre de quarante pour cent dans tout le domaine d'étude, pour un échantillon de 200 microns d'épaisseur. On ne relève aucun maximum d'absorption. Il y a une décroissance assez nette du côté des petites longueurs d'onde, et une autre, beaucoup moins sensible, vers les basses fréquences.

e) Le bromure de sodium : (Fig.5)

Le spectre d'absorption comporte plusieurs minimums de transmission assez marqués à 310, 390, 500 et 1000 microns. Pour un échantillon dont l'épaisseur est voisine de 100 microns, il y a environ 50 % de lumière transmise ; ce pourcentage semble augmenter vers les grandes longueur d'onde.

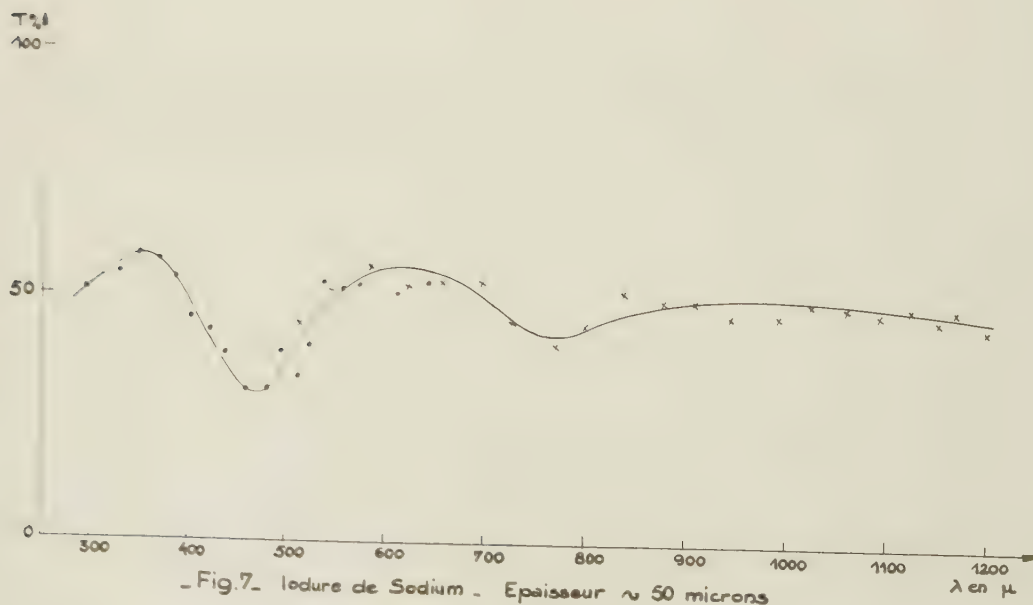


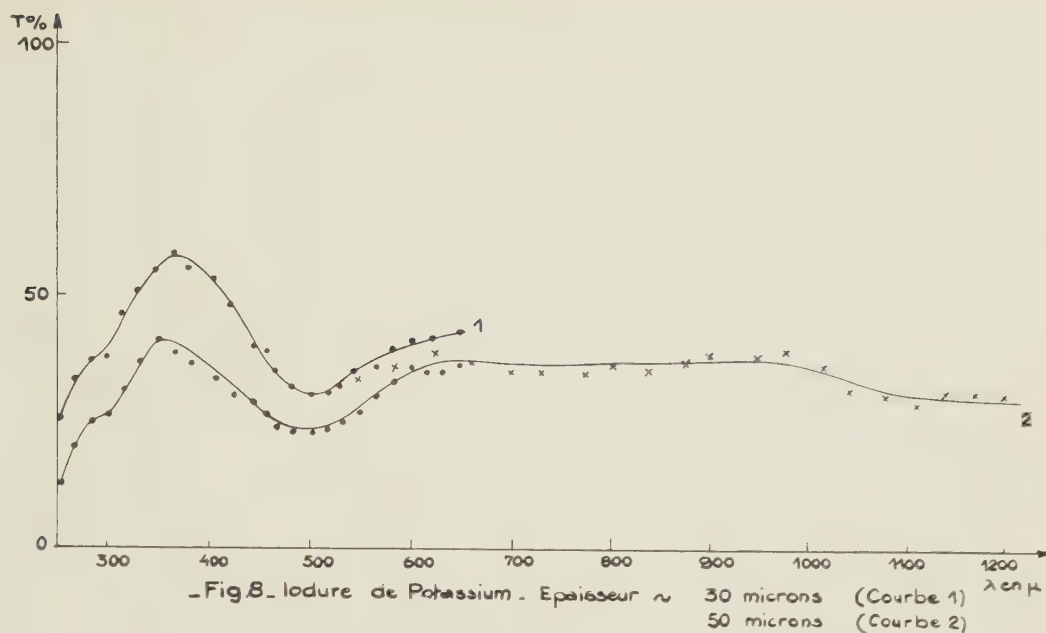
f) Le bromure de potassium : (Fig. 6)

Le spectre du bromure de potassium est assez voisin de celui du bromure de sodium. En effet on trouve des minimums de transmission à 340, 450, 575 et 1100 microns, le déplacement vers les basses fréquences étant peut-être imputable à la différence entre les masses atomiques du potassium et du sodium. Toutefois ici la transmission semble devenir plus faible vers les grandes longueurs d'onde. Le spectre, effectué sur une lame monocristalline ayant une épaisseur de 250 microns, montre une transparence en moyenne supérieure à celle constatée pour le bromure de sodium.

g) L'iodure de sodium : (Fig. 7)

Ce corps est assez difficile à préparer en pastille sans qu'il se produise une sorte de décomposition avec hydratation ; le phénomène apparaît sous forme d'une coloration brunâtre de l'échantillon. De même on ne peut le porter à de trop hautes températures pour le déshydrater, car là encore on constate une décomposition avec dégagement de vapeur d'iode. Avec une pastille équivalente à une épaisseur d'iodure de sodium voisine de 100 microns, la transmission moyenne est de cinquante pour cent, avec un minimum assez net vers 460 microns et un second moins marqué autour de 775 microns.





h) L'iodure de potassium : (Fig.8)

On constate tout d'abord que l'iodure de potassium sous une épaisseur voisine de 50 microns a une transmission moyenne inférieure à quarante pour cent. Il se montre donc beaucoup plus absorbant que l'iodure de sodium. On relève la présence d'un maximum d'absorption très net vers 520 microns ainsi que l'existence problématique de points d'inflexion à 300 et 440 microns la transmission semble décroître au delà de 1200microns.

Tableau récapitulatif

	Position des bandes en micron	Position en nombres d'onde (cm^{-1})
NaCl	325 530	30,8 18,9
NaF	420	23,6
RbCl	330 460 515 750 1025	30,3 21,8;19,8;13,4; 9,75
KCl		
NaBr	310 390 500 1000	32,2;25,6 20 10
KBr	340 450 575 1100	29,4;22,2 17,4 9,5
NaI	460 775	21,7 12,9
KI	300 440 520	33,3 22,7 18,2

2) CONSEQUENCES DU CARACTERE ANHARMONIQUE DES LIAISONS

L'existence d'une absorption continue aussi importante ainsi que la présence de plusieurs maximum d'absorption en plus de celui correspondant à la fréquence fondamentale, ne sont pas compatibles avec l'étude dynamique simple des cristaux, basée sur la parfaite symétrie du modèle et des forces de liaisons harmoniques. Rappelons brièvement les résultats de cette théorie la plus simple.

L'énergie potentielle d'un édifice cristallin, moyennant l'hypothèse des forces centrales peut se mettre sous la forme :

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_{k, k' = 1}^s \sum_{l, l' = 1}^N \phi_{kk'} \left(\left| \vec{r}_{kk'}^{l-l'} \right| \right)$$

où $l = (l_1, l_2, l_3)$ indique la position de la cellule dans le système d'axes de référence, s le nombre de particules dans une cellule ; $\phi_{kk'} \left(\left| \vec{r}_{kk'}^{l-l'} \right| \right)$ est le potentiel d'interaction entre les particules k et k' , respectivement situées dans les cellules l et l' ; on a $\vec{r}^l = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3$ où $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ sont les vecteurs de base du réseau et $\vec{r}_{kk'}^{l-l'} = \vec{r}_k^l - \vec{r}_{k'}^{l'} = \vec{r}^l + \vec{r}_k - \vec{r}^{l'} - \vec{r}_{k'}$, où $\vec{r}_k$ représente la position vectorielle de la particule k dans une cellule choisie comme origine.

Appelons u_{kx}^l la composante du déplacement suivant la direction x de la particule k dans la cellule l . Les équations du mouvement, en ne tenant compte que du premier terme de l'énergie potentielle, peuvent alors s'écrire :

$$m_k \ddot{u}_{kx}^l - \sum_{k', l', y} (\phi_{kk'}^{l-l'}) u_{k'y}^{l'} = 0$$

C'est un système de $3sN^3$ équations où $\sum_y$ représente une sommation sur les trois coordonnées

x, y, z ; m_k est la masse des particules du type k ; $\ddot{u}$ représente la dérivée seconde du déplacement par rapport au temps et N est le nombre de cellules prises le long de chaque axe de coordonnées. Un procédé classique consiste à chercher, pour ce système, des solutions sous forme d'ondes planes :

$$u_{kx}^l = U_{kx} (m_k)^{-1/2} \exp(i\omega t) \cdot \exp(2\pi i \delta r_k^l)$$

où ω est la fréquence circulaire de l'un des modes de vibration dont l'amplitude est U_{kx} ; t est le temps, δ le vecteur d'onde qui caractérise la propagation, donc la phase de l'onde en chaque point du réseau. Les équations du mouvement deviennent alors :

$$\omega^2 U_{kx} + \sum_{k'y} \begin{bmatrix} k & k' \\ x & y \end{bmatrix} U_{k'y} (m_k m_{k'})^{-1/2} = 0$$

avec

$$\begin{bmatrix} k & k' \\ x & y \end{bmatrix} = \sum_l (\phi_{kk'}^1)_{xy} \cdot \exp(2\pi i \cdot \delta \cdot r_{k'k}^1)$$

L'ensemble de ces 3s équations homogènes simultanées peut être représenté par une matrice carrée dont U et ω^2 sont respectivement les vecteurs propres et les valeurs propres. Du fait de la symétrie adoptée pour le champ de force

$$(\phi_{kk'}^1)_{xy} = (\phi_{k'k}^{-1})_{xy}$$

soit :

$$\begin{bmatrix} k & k' \\ x & y \end{bmatrix}^* = \begin{bmatrix} k' & k \\ y & x \end{bmatrix}$$

La matrice du système est donc hermitique; de plus, toutes les valeurs propres ω^2 sont obligatoirement réelles; les vecteurs propres sont orthogonaux et peuvent être normalisés à l'unité

$$\sum_{kx} U_{kxj}(\sigma) \cdot U_{kxj'}^*(\sigma) = \delta_{jj'}$$

ici j caractérise une des 3s valeurs propres associées à une valeur particulière du vecteur d'onde lequel se rattache à un ensemble de trois nombres entiers, noté σ ; $U_{kxj}(\sigma)$ est l'amplitude correspondante. De plus, comme $U_{kxj}^*(\sigma)$ satisfait les mêmes équations que $U_{kxj}(-\sigma)$, on peut poser

$$\begin{aligned} U_{kxj}(-\sigma) &= U_{kxj}^*(\sigma) \\ \omega_j(-\sigma) &= \omega_j(\sigma) \end{aligned}$$

On sait que l'utilisation des conditions cycliques de Born imposent :

$$\delta = \frac{h_1}{N} b_1 + \frac{h_2}{N} b_2 + \frac{h_3}{N} b_3$$

où h_1, h_2, h_3 sont des entiers qui peuvent prendre toutes les valeurs entre $-\frac{N}{2}$ et $+\frac{N}{2}$ et b_1, b_2, b_3 sont les vecteurs de base du réseau réciproque. Ces restrictions concernant δ conduisent directement à une annulation du moment dipolaire électrique pour toutes les valeurs de δ sauf

$\delta = 0$. En effet, si nous appelons p_{kx} la composante suivant les x du moment dipolaire pour la particule k ayant la charge e_k , le moment dipolaire total P_x suivant les x sera :

$$P_x = \sum_k p_{kx} = \sum_{k,l} e_k \cdot u_{kx}^1$$

soit :

$$P_x = \sum_k e_k U_{kx} \exp(-i\omega t) \cdot \exp(2\pi i \delta r_k^1) \cdot \sum_l \exp(2\pi i \delta r_l^1)$$

Or, les termes de la somme $\sum_1 \exp(2\pi i \delta r^1)$ sont de la forme :

$$\sum_{l=1}^N \exp\left(2\pi i \frac{h l}{N}\right) = N \delta_{h,0}$$

Plus généralement :

$$\sum_{l=1}^N \exp(2\pi i \delta r_k^1) = N^3 \delta_{\sigma,0}$$

On a donc $P_x = 0$ sauf pour $\delta = 0$; cette valeur du vecteur d'onde correspond à la fréquence fondamentale et dans ces conditions le cristal se comporterait comme un oscillateur unique. Les bases de cette théorie extrêmement féconde furent jetées par Max Born et T. von Karman [43]. Elle fut appliquée tout d'abord par Blackman pour l'étude des chaleurs spécifiques d'un édifice cristallin linéaire [44] et tridimensionnel [45], en même temps qu'il effectue une première tentative pour dénombrer les vibrations du spectre de fréquence. La conception de liaisons harmoniques permettait également de vérifier certaines relations entre les constantes élastiques et les fréquences de résonance en infra-rouge. Cependant, d'importantes contradictions avec l'expérience montrent que le modèle est beaucoup trop simple. Déjà Barnes [46] constate expérimentalement l'existence de deux maximums secondaires, ainsi qu'une importante absorption continue autour du maximum principal. L'introduction d'un facteur d'amortissement constant fut imaginé par Czerny [47] pour tenter d'établir un accord entre la théorie et l'expérience, sans chercher l'origine de ce coefficient d'amortissement. Depuis, plusieurs tentatives ont été faites pour tourner cette difficulté. Born et Blackman [48] introduisent les premiers des termes anharmoniques dans l'expression de l'énergie potentielle, en les traitant comme des perturbations. Ils parviennent ainsi à prévoir, pour un modèle unidimensionnel, l'existence d'un maximum secondaire d'absorption de plus haute fréquence que la raie fondamentale, et d'un autre vers les basses fréquences, pour le chlorure de sodium. En remarquant que ces maximum secondaires coïncident avec une plus grande densité de vibration, Blackman [49] étend la méthode à un modèle cristallin tridimensionnel, tout en ne tenant compte que des interactions entre ions voisins ; il trouve ainsi qu'il peut y avoir six maximum secondaires de part et d'autre du maximum principal d'absorption. Ces auteurs ne cherchent pas à atteindre l'absorption absolue, car le modèle cristallin, la nature des interactions restent inconnus. C'est Kellermann [50] qui introduit à côté du champ coulombien, l'existence de forces de répulsion d'un type différent. Moyennant un certain nombre d'hypothèses, il parvient ainsi à calculer une distribution des fréquences pour le chlorure de sodium, en tenant compte de toutes les interactions possibles dans l'ensemble du cristal. Actuellement encore, la plupart des études prennent le modèle de Kellermann comme point de départ. Ainsi, E.M. Arase et R.D. Hatcher [51] puis J. Neuberger et R.D. Hatcher [52], à partir du modèle de Kellermann calculent la distribution de fréquences pour NaCl avec une meilleure précision ; ils constatent l'existence d'un grand nombre de maximum de densité de vibrations ; ils calculent ensuite

la valeur du coefficient de force anharmonique à partir de deux points expérimentaux et déterminent la variation du coefficient d'amortissement entre 25 et 500 microns. Nous dirons plus loin ce que nous pensons de leurs résultats. Toutes ces théories, tenant compte ou non de l'anharmonicité des liaisons, ne font appel qu'aux données de la mécanique classique. Ceci est parfaitement valable pour le chlorure de sodium dont la température de Debye est de 281°K ; à la température ordinaire, on peut admettre le principe de l'équipartition et on obtient un terme d'amortissement qui est proportionnel à la température absolue. Aux basses températures on doit faire comme Born et Huang [53] et utiliser les méthodes de la mécanique quantique ; si la température s'élève les mécaniques classique et quantique redonnent les mêmes résultats, conformément au principe de correspondance. Il est préférable d'étudier l'anharmonicité des liaisons en mécanique quantique car d'une part les résultats sont plus généraux et d'autre part la notion de termes d'interaction acquiert un sens plus précis.

Il faut signaler une méthode intéressante de calcul préconisée par A.A. Maradudin et R.F. Wallis [54]. Ces auteurs expriment l'Hamiltonien du système en fonction des coordonnées normales. Le modèle harmonique apparaît alors comme un gaz de phonons sans interactions. Par analogie avec l'étude de la susceptibilité magnétique, Maradudin et Wallis introduisent alors une matrice densité ρ , solution de l'équation :

$$\frac{\delta \rho}{\delta t} = - \frac{1}{i\hbar} [\rho, H]$$

et ayant, en l'absence de perturbation la forme statistique :

$$\rho = \frac{\exp(-H/kT)}{Z}$$

où Z est la fonction de partition du système.

L'introduction de termes d'interactions anharmoniques dans l'Hamiltonien entraîne une variation $\Delta \rho$ de ρ dont la détermination conduit à l'expression du tenseur susceptibilité diélectrique.

Nous allons reprendre ici très rapidement la méthode utilisée par Born et Huang [53] en y apportant quelques critiques. Avec les mêmes notations qu'au début de ce paragraphe, l'hamiltonien du système supposé harmonique s'écrit :

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{k,l} m_k (\dot{u}_k^l)^2 - \frac{1}{2} \sum_{\substack{l l' k k' \\ x y}} (\phi_{k k'}^{l-l'})_{xy} u_{kx}^l u_{k'y}^{l'}$$

Introduisons, suivant un procédé classique les coordonnées normales $Q_j(\sigma)$ obtenues à partir de u_k^l et telles que :

$$u_{kx}^l = \sum_{j,\sigma} \frac{U_{kxt}(\sigma)}{(m_k N^3)^{1/2}} \cdot Q_j(\sigma) \cdot \exp(2\pi i \delta r_k^l)$$

où j peut varier de 1 à 6 pour les halogénures alcalins et $\sum_{\sigma}$ implique une sommation sur

h_1, h_2, h_3 . Nous remarquons que :

$$Q_j^*(\sigma) = Q_j(-\sigma)$$

La substitution donne :

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{j, \sigma} \dot{Q}_j(\sigma) \cdot \dot{Q}_j(-\sigma) + \omega_j^2(\sigma) Q_j(\sigma) Q_j(-\sigma)$$

Si on introduit un potentiel anharmonique il sera du type :

$$H_A = \frac{\beta}{6} \sum_l \left[(u_{kx}^l - u_{k'x}^{l'})^3 - (u_{kx}^l - u_{k'x}^{l''})^3 \right]$$

β est la constante de force anharmonique ; l' et l'' sont reliés à l par les relations :

$$r_{k'k}^{l'l} = r_0 \quad r_{k'k}^{l''l} = -r_0$$

où r_0 est la plus courte distance entre les particules k et k' . A l'aide des coordonnées normales on obtient une nouvelle expression :

$$H_A = \frac{\beta}{6 N^{9/2}} \sum_{\substack{\sigma \sigma' \sigma'' \\ j j' j''}} \phi(\sigma \sigma' \sigma'' ; j j' j'') Q_j(\sigma) Q_{j'}(\sigma') Q_{j''}(\sigma'')$$

avec :

$$\phi(\sigma \sigma' \sigma'' ; j j' j'') = \left[A_j(\sigma) A_{j'}(\sigma') A_{j''}(\sigma'') - A_j^*(\sigma) A_{j'}^*(\sigma') \cdot A_{j''}^*(\sigma'') \right] \times$$

$$\sum_l \exp \left[2\pi i (\delta + \delta' + \delta'') r_k^l \right]$$

et :

$$A_j(\sigma) = \left[U_{kxj}(\sigma) \cdot (m_k)^{1/2} - U_{k'xj}(\sigma) \cdot (m_{k'})^{1/2} \right] \cdot \exp(2\pi i \sigma_x r_0)$$

Par ailleurs, la forme imposée à δ par les conditions cycliques de Born entraîne :

$$\sum_l \exp \left[2\pi i (\delta + \delta' + \delta'') r_k^l \right] = \begin{cases} N^3 & \text{si } \delta + \delta' + \delta'' = 0 \\ 0 & \text{dans les autres cas} \end{cases}$$

Enfin l'Hamiltonien du système doit contenir un terme supplémentaire provenant de l'interaction du réseau cristallin avec l'onde incidente, caractérisée par le champ électrique $E \cdot \exp(i\omega t)$. Le terme correspondant de l'Hamiltonien sera :

$$H_E = -e \cdot E \left[\sum_l (2u_{kx}^l - u_{k'x}^{l'} - u_{kx}^{l''}) \right] \cdot \exp(i\omega t)$$

L'utilisation des coordonnées normales conduit à :

$$H_E = \left\{ -e \cdot E \sum_t Q_j(0) \cdot N^{3/2} \cdot A_j(0) \right\} \cdot \exp(i\omega t) = H_E \exp(i\omega t)$$

L'approximation de Born et Huang consiste à introduire un Hamiltonien perturbé réduit, dans lequel il néglige tous les termes de H_A ne contenant pas le vibreur fondamental $Q_j(o)$ soit :

$$H_{A \text{ red}} = \frac{\beta}{6 N^{9/2}} Q_t(o) \sum_{\substack{j, j', j'' \\ \sigma}} \phi(o, \sigma', -\sigma', jj'j'') \cdot Q_{j'}(\sigma') \cdot Q_{j''}(-\sigma')$$

La justification physique de ce choix par Born et Huang est que seul le mode $Q_j(o)$ réagit directement avec le champ extérieur, les autres modes de vibration agissant comme un milieu visqueux qui dissipe l'énergie du mode $Q_j(o)$. D'après Born et Huang, l'effet des termes de H_A ne contenant pas $Q_j(o)$ serait de modifier légèrement la nature des oscillateurs participant directement à la dissipation d'énergie ; ils pourraient être négligés dans une première approximation. Nous allons montrer que cela n'est pas systématiquement vrai. L'Hamiltonien du système peut être écrit :

$$H = H_o + H_I$$

avec :
$$H_I = \lambda_1 H_A + \lambda_2 H_E \exp(i\omega t)$$

H_A et H_E ayant les expressions calculées plus haut ; λ_1 et λ_2 étant des paramètres de perturbation et que nous égalons à l'unité en fin de calcul.

Soit $\psi_n(t)$ les fonctions d'onde correspondant au problème non perturbé, ϕ celle qui correspond au problème perturbé. Nous avons les relations :

$$H_o \psi_n(t) = i\hbar \frac{\delta \psi_n(t)}{\delta t}$$

$$(H_o + H_I) \phi = i\hbar \frac{\delta \phi}{\delta t}$$

Nous allons chercher les solutions ϕ de la forme :

$$\phi = \sum_n a_n(t) \psi_n(t)$$

En portant cette valeur dans l'équation perturbée :

$$i\hbar \frac{\delta}{\delta t} \sum_n a_n(t) \psi_n(t) = (H_o + H_I) \sum_n a_n(t) \psi_n(t)$$

ou
$$i\hbar \left\{ \sum_n \frac{da_n}{dt} \psi_n(t) + \sum_n a_n(t) \frac{\delta \psi_n}{\delta t} \right\} = H_I \sum_n a_n(t) \psi_n(t) + \sum_n a_n(t) \cdot H_o \cdot \psi_n(t)$$

ou
$$i\hbar \sum_n \frac{da_n}{dt} \psi_n(t) = H_I \sum_n a_n(t) \psi_n(t)$$

Multiplions par la quantité complexe conjuguée ϕ^* de ϕ à gauche les deux membres de l'égalité

$$i \hbar \left\{ \sum_{n'} a_{n'}(t) \cdot \psi_{n'}^*(t) \right\} \cdot \left\{ \sum_n \frac{da_n}{dt} \cdot \psi_n(t) \right\} = \left\{ \sum_{n'} a_{n'}(t) \psi_{n'}^*(t) \right\} H_I \left\{ \sum_n a_n(t) \cdot \psi_n(t) \right\}$$

ou

$$i \hbar \sum_{nn'} a_{n'}(t) \frac{da_n}{dt} \psi_n \psi_{n'}^* = \sum_{nn'} a_{n'} \psi_{n'}^* H_I a_n \psi_n$$

Comme les solutions ψ_n du problème non perturbé sont ortho-normées, on peut écrire :

$$i \hbar \sum_n a_n(t) \frac{da_n}{dt} = \sum_{nn'} a_{n'} \psi_{n'}^* H_I a_n \psi_n$$

ou

$$\frac{da_n}{dt} = \frac{I}{i \hbar} \sum_{n'} \psi_{n'}^* H_I \psi_n a_{n'}(t)$$

Si l'on tient compte du fait que :

$$\psi_n(t) = \varphi_n \exp(-i\omega_n t)$$

On obtient finalement :

$$\frac{da_n(t)}{dt} = \frac{I}{i \hbar} \sum_{n'} \langle n | H_I | n' \rangle a_{n'}(t) \exp[i(\omega_n - \omega_{n'})t]$$

Les éléments de matrice pour L'Hamiltonien étant évalués par rapport aux solutions indépendantes du temps pour le problème non perturbé. Comme il n'y a que des termes cubiques dans H_A , la matrice correspondante est antisymétrique et les termes de la diagonale sont nuls.

$$\langle n | H_A | n \rangle = 0$$

Imposons que, au temps $t = 0$, le système soit dans l'état $n = 0$ non perturbé. Soit :

$$a_0(0) = I \quad a_n(0) = 0 \text{ pour } n \neq 0$$

ou

$$a_n(0) = \delta_{n0}$$

Cherchons tout d'abord à calculer $a_0(t)$ en négligeant le champ électrique de l'onde incidente. Nous avons :

$$a_n(t) = \delta_{n0} + \frac{\lambda_I}{i \hbar} \sum_{n'} \langle n | H_A | n' \rangle \int_0^t a_{n'}(t_1) \cdot \exp[i(\omega_n - \omega_{n'})t_1] dt_1$$

soit pour $a_0(t)$:

$$a_o(t) = 1 + \frac{\lambda_I}{i\hbar} \sum_{n'} \langle 0 | H_A | n' \rangle \int_0^t a_{n'}(t_1) \cdot \exp \left[i(\omega_o - \omega_{n'}) t_1 \right] dt_1$$

(et en première approximation :

$$a_o(t) \simeq 1 + \frac{(\lambda_I)^2}{(i\hbar)^2} \sum_{n'} \langle 0 | H_A | n' \rangle \langle n' | H_A | 0 \rangle \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \exp \left[i(\omega_o - \omega_{n'}) t_1 + i(\omega_{n'} - \omega_o) t_2 \right] + \dots$$

$$a_o(t) = 1 + \frac{(\lambda_I)^2}{(\hbar)^2} \sum_{n'} |\langle n' | H_A | 0 \rangle|^2 \left[\frac{1 - \exp \left[i(\omega_o - \omega_{n'}) t \right]}{(\omega_{n'} - \omega_o)^2} - \frac{it}{\omega_{n'} - \omega_o} \right] + \dots$$

On a donc finalement :

$$a_o(t) = \exp(-i \Delta\omega_o t - \gamma_o t)$$

$$\text{avec} \quad \Delta\omega_o = \frac{\lambda_I^2}{\hbar^2} \sum_{n'} |\langle n' | H_A | 0 \rangle|^2 P \left(\frac{I}{\omega_o - \omega_{n'}} \right)$$

$$\gamma_o = \lambda_I^2 \frac{\pi}{\hbar^2} \sum_{n'} |\langle n' | H_A | 0 \rangle|^2 \delta(\omega_o - \omega_{n'})$$

où $P \left(\frac{I}{\omega_o - \omega_{n'}} \right)$ signifie "partie principale" de $\frac{I}{\omega_o - \omega_{n'}}$

Born et Huang négligent la variation de fréquences $\Delta\omega_o$, ce qui est logique, mais ils posent a priori la solution $\exp(-\gamma_o t)$ pour $a_o(t)$. Calculons maintenant $a_n(t)$

$$\frac{d a_n(t)}{dt} = \frac{I}{i\hbar} \langle n | H_I | 0 \rangle a_o(t) \cdot \exp \left[i(\omega_n - \omega_o) t \right] + \frac{I}{i\hbar} \sum_{n' \neq 0} \langle n | H_I | n' \rangle a_{n'}(t) \cdot \exp \left[i(\omega_n - \omega_{n'}) t \right]$$

Compte tenu de l'expression trouvée pour $a_o(t)$ nous pouvons intégrer cette relation :

$$a_n(t) = \frac{\lambda_I}{i\hbar} \langle n | H_A | 0 \rangle \frac{\exp \left[i(\omega_n - \omega_o) t - \gamma_o t \right] - 1}{i(\omega_n - \omega_o) - \gamma_o}$$

$$+ \frac{\lambda_2}{i\hbar} \langle n | H_E | 0 \rangle \frac{\exp \left[i(\omega_n - \omega_o - \omega) t - \gamma_o t \right] - 1}{i(\omega_n - \omega_o - \omega) - \gamma_o}$$

$$+ \frac{\lambda_I}{i\hbar} \sum_{n' \neq 0} \langle n | H_A | n' \rangle \int_0^t a_{n'}(t_1) \cdot \exp \left[i(\omega_n - \omega_{n'}) t_1 \right] dt_1$$

$$+ \frac{\lambda_2}{i\hbar} \sum_{n' \neq 0} \langle n | H_E | n' \rangle \int_0^t a_{n'}(t_1) \cdot \exp \left[i(\omega_n - \omega_{n'} - \omega) t_1 \right] dt_1$$

Il y a lieu de séparer les états en trois catégories : ceux qui sont couplés à l'état initial par H_E et que nous désignerons par $a_p(t)$; ceux qui sont couplés à l'état initial par H_A et que nous désignerons par $a_q(t)$; ceux qui ne sont pas couplés à l'état initial et que nous désignerons par $a_s(t)$. Les intégrations s'effectuent par itération comme pour $a_o(t)$ et on obtient :

$$a_p(t) = - \frac{\lambda_2}{\hbar} \frac{\langle p | H_E | 0 \rangle}{\omega_p - \omega_o - \omega + i \gamma_o} \left\{ \exp \left[i (\omega_p - \omega_o - \omega) t - \gamma_o t \right] - \exp \left[-\gamma_p t - i \Delta \omega_p t \right] \right\}$$

avec

$$\gamma_p = \lambda_I^2 \frac{\pi}{\hbar^2} \sum_{n' \neq 0} |\langle p | H_A | n' \rangle|^2$$

$$\Delta \omega_p = \frac{\lambda_I^2}{\hbar^2} \sum_{n' \neq 0} |\langle p | H_A | n' \rangle|^2 P \left(\frac{I}{\omega_p - \omega_{n'}} \right)$$

et de la même manière :

$$a_q(t) = \frac{\lambda_I}{i \hbar} \frac{\langle q | H_A | 0 \rangle}{i (\omega_q - \omega_o) - \gamma_o} \left\{ \exp \left[i (\omega_q - \omega_o) t - \gamma_o t \right] - \exp \left[-\gamma_q t - i \Delta \omega_q t \right] \right\}$$

avec

$$\gamma_q = \frac{\pi}{\hbar^2} \sum_{n' \neq 0} |\langle q | H_A | n' \rangle|^2 \delta (\omega_q - \omega_{n'})$$

$$\Delta \omega_q = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{n' \neq 0} |\langle q | H_A | n' \rangle|^2 P \left(\frac{I}{\omega_q - \omega_{n'}} \right)$$

L'expression de $a_s(t)$ est obtenue en supprimant les deux premiers termes dans $a_n(t)$. Si on se contente d'écrire les modules pour les probabilités de transition, abstraction faite des exponentielles, on trouve ainsi :

$$a_q^*(t) \cdot a_s(t) \sim \frac{\lambda_I^2 \lambda_2 \langle 0 | H_A | q \rangle \langle s | H_A | p \rangle \langle p | H_E | 0 \rangle}{(\omega_q - \omega_o - i \gamma_o) (\omega_p - \omega_o - \omega + i \gamma_o) (\omega_s - \omega_o - \omega + i \gamma_o)}$$

La partie imaginaire de ce produit, en retenant seulement les termes du premier degré pour la constante d'amortissement, sera la somme de termes de la forme :

$$a_q^*(t) \cdot a_s(t) \sim \frac{\lambda_I^2 \lambda_2 \gamma_o \langle 0 | H_A | q \rangle \langle s | H_A | p \rangle \langle p | H_E | 0 \rangle}{[(\omega_q - \omega_o)^2 + \gamma_o^2] [(\omega_p - \omega_o - \omega)^2 + \gamma_o^2] [(\omega_s - \omega_o - \omega)^2 + \gamma_o^2]}$$

Si toutes les différences de fréquences qui apparaissent au dénominateur sont grandes devant la constante d'amortissement γ_o , l'ordre de chaque terme, par rapport aux coefficients de perturbation, sera :

$$a_q^*(t).a_s(t) \sim \lambda_1^2 \lambda_2 \gamma_0 \sim \lambda_1^4 \lambda_2$$

Par contre, si l'une des différences de fréquences est petite

$$a_q^*(t).a_s(t) \sim \frac{\lambda_1^2 \lambda_2}{\gamma_0} \sim \lambda_2$$

Par ailleurs, nous avons :

$$a_o^*(t).a_p(t) \sim \frac{\lambda_2 \langle p | H_E | 0 \rangle}{(\omega_p - \omega_o - \omega) + i \gamma_o}$$

La partie imaginaire de ce produit est donc de la forme :

$$a_o^*(t).a_p(t) \sim \frac{\lambda_2 \langle p | H_E | 0 \rangle \gamma_o}{(\omega_p - \omega_o - \omega)^2 + \gamma_o^2}$$

Dans tous les cas, l'ordre de grandeur de ces termes, par rapport aux coefficients de perturbation sera :

$$a_o^*(t).a_p(t) \sim \frac{\lambda_2}{\gamma_o} \sim \lambda_2 \cdot \lambda_1^{-2}$$

En conclusion, contrairement à ce que pensent Born et Huang, on ne peut négliger les probabilités de transition $a_q^*(t).a_s(t)$, et par conséquent il ne faut employer l'Hamiltonien réduit qu'avec les plus grandes précautions.

3) L'ANHARMONIQUE N'EXPLIQUE PAS TOUT

L'étude quantique de l'anharmonicité que nous venons de rappeler et compléter est certes la plus générale comme nous l'avons déjà dit. Cependant nous discuterons de l'anharmonicité sur les travaux de R.D. Hatcher [50] [51] car d'une part, nos mesures ont été faites à la température ordinaire, d'autre part c'est là que les calculs numériques pour le chlorure de sodium ont été poussés le plus loin et qu'une véritable comparaison avec l'expérience a été faite. Plusieurs points semblent prouver que l'anharmonicité ne peut tout expliquer. Le modèle de Kellermann bien que précisé, ne permet à R.D. Hatcher que le calcul des coefficients de force harmonique et la distribution des fréquences dans cette approximation. Il ne peut atteindre les coefficients de force anharmonique par aucune considération théorique ; aussi, partant de données expérimentales pour deux points particuliers du spectre, il en déduit les variations du coefficient d'amortissement avec la longueur d'onde. L'expérience donne pour $\lambda = 94$ microns un coefficient d'extinction $K = 0,10$ et un indice de réfraction $n = 2,94$; pour $\lambda = 38$ microns on a un coefficient d'extinction de 0,5 et un indice de réfraction égal à 0,4. Hatcher constate lui-même que les variations de K et n avec la longueur d'onde, compte tenu de l'anharmonicité, diffèrent notablement de l'expérience et entre elles suivant que le point de référence nécessaire au calcul de β est 38 microns ou 94 microns.

D'autres points ne sont pas satisfaisants ; ainsi la valeur qu'il faut donner à β pour rendre compte de l'absorption par l'anharmonicité, en fait un coefficient qui est pratiquement du même ordre de grandeur que les constantes de forces harmoniques ; or l'anharmonicité est forcément un phénomène du second ordre. De plus, Hatcher calcule la valeur du coefficient d'amortissement entre 25 et 500 microns ; or en dessous de 40 microns, sa valeur diminue, comme si l'absorption devenait plus importante. L'anharmonicité laisserait ainsi prévoir une absorption aussi importante à 30 microns qu'à 55 microns, ce que l'expérience contredit manifestement. Enfin le nombre de maximums secondaires d'absorption est beaucoup trop élevé.

Donc, si l'anharmonicité des liaisons est incontestable, ce n'est pas l'unique cause des spectres insolites constatés pour les halogénures alcalins. Déjà en 1935, Barnes Brattain et Seitz [46] tentent de faire intervenir la dissymétrie du tenseur d'élasticité. Il est incontestable qu'un champ de forces non centrales introduit un spectre secondaire d'absorption ; mais si le phénomène est important avec des cristaux comme MgO où il peut exister un rapport deux entre les coefficients de Voigt C_{12} et C_{44} , ce ne peut être le cas des halogénures alcalins. Les études les plus récentes [55] et en particulier des mesures effectuées par K. Reinitz [56] et A.M. Karo [57] [58] montrent que la relation de Cauchy Poisson est ici bien vérifiée, surtout à la température ordinaire où cependant l'absorption secondaire se révèle très importante.

Certains auteurs ont tenté d'introduire des termes du quatrième ordre dans l'Hamiltonien [59]. On trouve bien ainsi qu'il apparaît des termes proportionnels au carré de la température absolue dans la constante d'amortissement, ce qui est assez satisfaisant. Mais, outre que le coefficient de force correspondant est totalement inaccessible, cet effet ne peut venir qu'en correctif de l'anharmonicité des termes cubiques.

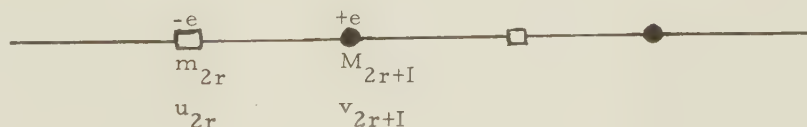
Lax et Burstein [60] suggèrent qu'une déformation de la distribution des charges électroniques pendant la vibration soit responsable de l'apparition du spectre secondaire d'absorption. En effet, la théorie admet en général que le moment électrique du cristal est une fonction linéaire des déplacements des noyaux ; or le moment dipolaire doit être en réalité considéré comme une série de Taylor générale des déplacements des noyaux, avec des termes de tous les ordres. Dans un cristal polaire, comme les halogénures alcalins, les charges ioniques contribuent directement au seul terme linéaire ; les termes d'ordres supérieurs sont dus à la distorsion des nuages électroniques par le déplacement des noyaux. Ceci peut donner lieu effectivement à des transitions entre états qui couvrent une bande continue d'énergie. Cependant, dans les cristaux ioniques, les termes linéaires sont obligatoirement très grands devant les termes d'ordres supérieurs, et cette interprétation ne peut en aucun cas rendre compte de l'élargissement du maximum principal. B. Szigeti [61] essaie de combiner les effets de l'anharmonicité avec l'existence éventuelle d'un moment dipolaire d'ordre supérieur, mais il s'intéresse essentiellement à des cristaux de diamant et de germanium, c'est à dire à des cristaux non polaires.

Rosenstock [62] [63] [64] pense que l'élargissement du maximum principal d'absorption pourrait être expliqué en partie par l'utilisation de conditions aux limites autres que les conditions cycliques de Born. Il est de fait que la destruction de la symétrie du modèle, doit entraîner une contribution de chaque mode vibratoire au moment dipolaire électrique. L'introduction de la maille cyclique de BORN supprime le rôle particulier des atomes situés aux frontières du cristal ; en fait ceux-ci sont soumis à des actions différentes des autres. Cependant on ne peut expliquer ainsi le spectre d'absorption secondaire situé loin de la bande fondamentale, surtout qu'aucune restriction n'est faite concernant la maille cyclique de Born. En fait, Rosenstock obtient par ce calcul une absorption infime qui n'est en rien comparable avec celle constatée expérimentalement, même dans le domaine couramment exploré par de nombreux auteurs, [65] [66] [67] [68] c'est à dire pour des longueurs d'onde inférieures à 100 microns, ou dans des études à températures variables [69] au voisinage du maximum principal d'absorption.

A ces effets, aussi peu satisfaisants l'un que l'autre, nous allons en ajouter un autre, inédité jusqu'à ce jour et susceptible d'expliquer à la fois un élargissement du maximum principal, ainsi qu'une absorption importante en dehors de ce maximum avec apparition de plusieurs bandes secondaires : il s'agit de la destruction de la symétrie du modèle par introduction d'une fluctuation des masses disposées aux noeuds du réseau, cette fluctuation étant imputable à l'existence d'isotopes.

4) UNE METHODE DE CALCUL POUR RENDRE COMPTE DE L'EFFET ISOTOPIQUE

L'étude qui précède montre, en somme, que si l'on détruit, d'une façon ou d'une autre, la symétrie d'un modèle trop idéal, on rend compte du même coup, au moins partiellement d'un spectre secondaire d'absorption pour les halogénures alcalins. La méthode de calcul que nous allons donner, dépasse le cadre de l'effet isotopique, et peut s'appliquer à l'étude de cristaux mixtes. Le modèle choisi est le plus simple possible, à savoir un cristal unidimensionnel, avec interactions centrales et harmoniques, uniquement entre voisins immédiats.



Soit donc une chaîne d'ions ayant alternativement la charge $-e$ et $+e$ comme l'indique le schéma ci-dessus. Chaque ion est réperé dans la chaîne par un indice de position r . La masse des ions négatifs est désignée par m_{2r} et peut prendre les deux valeurs isotopiques m_1 et m_2 ; la masse des ions positifs est désignée par M_{2r+1} et peut prendre les deux valeurs isotopiques M_1 et M_2 . On indique par u_{2r} et v_{2r+1} , les déplacements de m_{2r} et M_{2r+1} respectivement.

On impose à cette chaîne cristalline de respecter les conditions cycliques de Born, ce qui traduit une homogénéité statistique de la distribution des isotopes. On doit donc avoir :

$$\begin{aligned} u_{2(r+N)} &= u_{2r} & ; & \quad m_{2(r+N)} = m_{2r} \\ v_{2(r+N)+I} &= v_{2r+I} & ; & \quad M_{2(r+N)+I} = M_{2r+I} \end{aligned}$$

où le paramètre de position peut prendre N valeurs depuis I jusque N . Le fait de prendre la même période pour les distributions du mouvement et de la masse constitue l'aspect le plus hardi des hypothèses.

A l'intérieur de la maille cyclique de Born, la distribution des isotopes est supposée a priori quelconque. Cependant, la périodicité sur N mailles élémentaires nous autorise à écrire :

$$\begin{aligned} m_{2r} &= \sum_{k=-N/2}^{+N/2} c_k \cdot \exp(ik\Omega 2r) \\ M_{2r+I} &= \sum_{k=-N/2}^{+N/2} C_k \cdot \exp\left[ik\Omega(2r+I)\right] \end{aligned}$$

Les conditions cycliques imposent :

$$\Omega 2(r+N) = \Omega 2r + 2\pi \text{ soit } \Omega = \frac{\pi}{N}$$

$$m_{2r} = \sum_k c_k \cdot \exp\left(i \frac{\pi k}{N} 2r\right)$$

ou

$$M_{2r+I} = \sum_k C_k \cdot \exp\left[i \frac{\pi k}{N} (2r+I)\right]$$

Pour obtenir les coefficients c_k et C_k , multiplions les deux membres des égalités ci-dessus par $\exp\left(-i \frac{\pi k'}{N} 2r\right)$ (où k' est une valeur déterminée de k) et effectuons la somme sur une maille cyclique. On obtient :

$$\sum_{r=I}^N m_{2r} \exp\left(-i \frac{\pi k'}{N} 2r\right) = \sum_k c_k \sum_r \exp\left[i \frac{\pi}{N} (k - k') 2r\right]$$

La somme sur r du membre de droite est nulle sauf si $k = k'$; auquel cas elle est égale à N .

On obtient donc :

$$c_k = \frac{I}{N} \sum_r m_{2r} \exp\left(-i \frac{\pi k}{N} 2r\right)$$

$$C_k = \frac{I}{N} \sum_r M_{2r+I} \exp\left[-i \frac{\pi k}{N} (2r+I)\right]$$

On remarque que : $c_{-k} = c_k^*$ et $C_{-k} = C_k^*$; aussi, si l'on pose :

$$c_k = \frac{I}{2} (a_k - b_k)$$

$$C_k = \frac{I}{2} (A_k - B_k)$$

On établit les expressions :

$$a_o = \frac{I}{N} \sum_r m_{2r} = \frac{n_I}{N} m_I + \frac{n_2}{N} m_2 = \bar{m}$$

$$b_o = 0$$

$$A_o = \frac{I}{N} \sum_r M_{2r+I} = \frac{N_I}{N} M_I + \frac{N_2}{N} M_2 = \bar{M}$$

$$B_o = 0$$

$$a_k = \frac{2}{N} \sum_r m_{2r} \cos \frac{k\pi}{N} 2r \quad A_k = \frac{2}{N} \sum_r M_{2r+I} \cos \frac{k\pi}{N} (2r+I)$$

$$b_k = \frac{2}{N} \sum_r m_{2r} \sin \frac{k\pi}{N} 2r \quad B_k = \frac{2}{N} \sum_r M_{2r+I} \sin \frac{k\pi}{N} (2r+I)$$

k pouvant prendre toute valeur de I à $N/2$; n_I n_2 N_I N_2 représentant respectivement le nombre d'ions dans la maille cyclique de Born ayant la masse m_I , m_2 , M_I , M_2 . Finalement on parvient à :

$$m_{2r} = a_o + \sum_{k=I}^{N/2} a_k \cos \frac{k\pi}{N} 2r + b_k \sin \frac{k\pi}{N} 2r$$

$$M_{2r+I} = A_o + \sum_{k=I}^{N/2} A_k \cos \frac{k\pi}{N} (2r+I) + B_k \sin \frac{k\pi}{N} (2r+I)$$

Nous verrons par la suite que chaque terme des sommes $\sum_k$ peut être traité comme une fluctuation indépendante de la masse.

En supposant que les forces de rappel, pour chaque noeud du réseau, vers sa position d'équilibre, sont proportionnelles aux variations des distances qui le séparent des noeuds voisins, et en désignant par α la constante de force harmonique, la relation fondamentale de la dynamique nous donne :

$$\begin{pmatrix} m_{2r} \ddot{u}_{2r} - \alpha (v_{2r+I} + v_{2r-I} - 2u_{2r}) = 0 \\ M_{2r+I} \ddot{v}_{2r+I} - \alpha (u_{2r} + u_{2(r-I)} - 2v_{2r+I}) = 0 \end{pmatrix}$$

où le paramètre de position r peut prendre toutes les valeurs de I à N . Nous pouvons chercher des solutions de ce système ayant la forme :

$$u_{2r} = U \left[I + \sum_k \gamma_k \cos \frac{k\pi}{N} 2r + \delta_k \sin \frac{k\pi}{N} 2r \right] \cdot \exp \left[i(\omega t + 2r\phi) \right]$$

$$v_{2r+1} = V \left[I + \sum_k \Gamma_k \cos \frac{k\pi}{N} (2r+1) + \Delta_k \sin \frac{k\pi}{N} (2r+1) \right] \exp \left[i(\omega t + [2r+1]\phi) \right]$$

Ainsi, tout en sauvegardant la nature obligatoirement harmonique du mouvement, la forme de l'amplitude tient compte de la répartition statistique des masses que nous avons adoptée. Les coefficients γ_k , δ_k , Γ_k et Δ_k sont à déterminer en fonction des données du problème. De plus, les conditions cycliques de Born imposent la valeur de ϕ . Nous devons en effet avoir :

$$2(r+N)\phi = 2r\phi + 2K$$

$$\text{soit : } \phi = \frac{K\pi}{N}$$

Les équations du mouvement sont donc du type :

$$\begin{aligned} & -\omega^2 \left[a_0 + \sum_k a_k \cos \frac{k\pi}{N} 2r + b_k \sin \frac{k\pi}{N} 2r \right] \cdot \left[I + \sum_k \gamma_k \cos \frac{k\pi}{N} 2r + \delta_k \sin \frac{k\pi}{N} 2r \right] U \\ & = \alpha \left[V \cdot \exp(i\phi) \cdot \left[I + \sum_k \Gamma_k \cos \frac{k\pi}{N} (2r+1) + \Delta_k \sin \frac{k\pi}{N} (2r+1) \right] \right. \\ & \quad \left. + V \cdot \exp(-i\phi) \cdot \left[I + \sum_k \Gamma_k \cos \frac{k\pi}{N} (2r-1) + \Delta_k \sin \frac{k\pi}{N} (2r-1) \right] \right. \\ & \quad \left. - 2U \left[I + \sum_k \gamma_k \cos \frac{k\pi}{N} 2r + \delta_k \sin \frac{k\pi}{N} 2r \right] \right] \end{aligned}$$

Nous pouvons nous limiter, dans ces expressions, aux fluctuations du premier ordre, c'est à dire que nous allons négliger tous les termes du type $a_k \gamma_k$ etc... Sous cette réserve, nous obtenons :

$$\begin{aligned} & -\omega^2 \left[a_0 + \sum_k a_k \cos \frac{k\pi}{N} 2r + b_k \sin \frac{k\pi}{N} 2r + a_0 \sum_k \left(\gamma_k \cos \frac{k\pi}{N} 2r + \delta_k \sin \frac{k\pi}{N} 2r \right) \right] U = \\ & \alpha \left[2 \cdot V \cdot \cos \phi - 2 \cdot U + V \left[\exp(i\phi) \sum_k \Gamma_k \cos \frac{k\pi}{N} (2r+1) + \Delta_k \sin \frac{k\pi}{N} (2r+1) \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \exp(-i\phi) \sum_k \Gamma_k \cos \frac{k\pi}{N} (2r-1) + \Delta_k \sin \frac{k\pi}{N} (2r-1) \right] \right. \\ & \quad \left. - 2 \cdot U \sum_k \gamma_k \cos \frac{k\pi}{N} 2r + \delta_k \sin \frac{k\pi}{N} 2r \right] \end{aligned}$$

Il est possible d'ordonner cette relation sous forme d'une série de $\cos \frac{k\pi}{N} 2r$ et $\sin \frac{k\pi}{N} 2r$; soit :

$$\begin{aligned}
 & (\omega^2 a_o - 2\alpha) U + 2\alpha V \cos \varphi + \sum_k \cos \frac{k\pi}{N} 2r \left[(a_k + a_o \gamma_k) \omega^2 U \right. \\
 & \left. - 2\alpha U \gamma_k + \alpha V (2\Gamma_k \cos \frac{k\pi}{N} \cos \varphi + 2i \Delta_k \sin \frac{k\pi}{N} \sin \varphi) \right] \\
 & + \sin \frac{k\pi}{N} 2r \cdot \left[(b_k + a_o \delta_k) \omega^2 U - 2\alpha U \delta_k \right. \\
 & \left. + \alpha V (-2i \Gamma_k \sin \frac{k\pi}{N} \sin \varphi + 2\Delta_k \cos \frac{k\pi}{N} \cos \varphi) \right] = 0
 \end{aligned}$$

Ce double système d'équations doit être satisfait en chaque point de la maille cyclique, c'est à dire en fait, quelle que soit la valeur prise par r ; tous les coefficients de la série doivent donc être nuls :

$$(I) \quad (\omega^2 a_o - 2\alpha) U + 2\alpha V \cos \varphi = 0$$

$$(\omega^2 A_o - 2\alpha) V + 2\alpha U \cos \varphi = 0$$

$$\begin{aligned}
 & (a_k + a_o \gamma_k) \omega^2 U - 2\alpha U \gamma_k + \alpha V (2\Gamma_k \cos \frac{k\pi}{N} \cos \varphi \\
 & + 2i \Delta_k \sin \frac{k\pi}{N} \sin \varphi) = 0
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & (b_k + a_o \delta_k) \omega^2 U - 2\alpha U \delta_k + \alpha V (-2i \Gamma_k \sin \frac{k\pi}{N} \sin \varphi \\
 & + 2\Delta_k \cos \frac{k\pi}{N} \cos \varphi) = 0
 \end{aligned}$$

(2)

$$\begin{aligned}
 & (A_k + A_o \Gamma_k) \omega^2 V - 2\alpha V \Gamma_k + \alpha U (2\gamma_k \cos \frac{k\pi}{N} \cos \varphi \\
 & + 2i \delta_k \sin \frac{k\pi}{N} \sin \varphi) = 0
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & (B_k + A_o \Delta_k) \omega^2 V - 2\alpha V \Delta_k + \alpha U (-2i \gamma_k \sin \frac{k\pi}{N} \sin \varphi \\
 & + 2\delta_k \cos \frac{k\pi}{N} \cos \varphi) = 0
 \end{aligned}$$

Les variables sont partiellement séparées et les deux premières relations permettent de déterminer U et V qui ne sont pas nulles si l'équation séculaire est satisfaite, c'est à dire si :

$$(3) \quad \omega^2 = \frac{\alpha}{A_o a_o} \left[A_o + a_o \pm \sqrt{A_o^2 + a_o^2 + 2 A_o a_o \cos \frac{2\pi K}{N}} \right]$$

Ce qui impose la distribution des fréquences propres du réseau ; on remarque qu'il s'agit de la même répartition qu'en absence d'effet isotopique ; ici, simplement, la masse des ions est remplacée par leur masse moyenne. L'expérience faite sur des cristaux mixtes (NaCl - KCl) vérifie parfaitement ce résultat.

Les amplitudes U et V étant alors déterminées, on peut les substituer dans le système (2), qu'il est ainsi possible de résoudre pour obtenir $\gamma_k \delta_k \Gamma_k \Delta_k$ en fonction de ω , a_0 , A_0 , a_k , b_k , A_k , et B_k .

Calcul du moment dipolaire

Dans le problème classique du réseau à deux types d'ions, le calcul du moment dipolaire montre qu'une seule vibration normale, celle correspondant à $K = 0$, peut être active en absorption. De la même manière, le calcul du moment dipolaire nous montrera si les fluctuations de masse peuvent entraîner une absorption en dehors de la fréquence fondamentale :

$$\gamma_0 = \frac{I}{2\pi} \sqrt{2 \alpha \left(\frac{I}{A_0} + \frac{I}{a_0} \right)}$$

En désignant par $\mathcal{M}$ le moment dipolaire électrique nous avons :

$$\mathcal{M} = e \sum_{r=1}^N v_{2r+1} - u_{2r}$$

où e est la charge de l'électron.

$$\begin{aligned} \mathcal{M} &= e \sum_r \left\{ \cos \left[\omega t + (2r+1) \frac{K\pi}{N} \right] V \left[I + \sum_{k=1}^{N/2} \Gamma_k \cos \frac{k\pi}{N} (2r+1) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \Delta_k \sin \frac{k\pi}{N} (2r+1) \right] - \cos \left[\omega t + 2r \frac{K\pi}{N} \right] U \left[I + \sum_{k=1}^{N/2} \gamma_k \cos \frac{k\pi}{N} 2r + \delta_k \sin \frac{k\pi}{N} 2r \right] \right\} \\ &= e \cos \omega t \left\{ V \sum_r \left[\cos(2r+1) \frac{K\pi}{N} \left\{ I + \sum_k \Gamma_k \cos \frac{k\pi}{N} (2r+1) \right. \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \Delta_k \sin \frac{k\pi}{N} (2r+1) \right\} \right] - U \sum_r \left[\cos 2r \frac{K\pi}{N} \left\{ I + \sum_k \gamma_k \cos \frac{k\pi}{N} 2r \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \delta_k \sin \frac{k\pi}{N} 2r \right\} \right] \right\} - e \sin \omega t \left\{ V \sum_r \left[\sin(2r+1) \frac{K\pi}{N} \left\{ I + \sum_k \Gamma_k \cos \frac{k\pi}{N} (2r+1) \right. \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \Delta_k \sin \frac{k\pi}{N} (2r+1) \right\} \right] - U \sum_r \left[\sin 2r \frac{K\pi}{N} \left\{ I + \sum_k \gamma_k \cos \frac{k\pi}{N} 2r \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \delta_k \sin \frac{k\pi}{N} 2r \right\} \right] \right\} \end{aligned}$$

On voit immédiatement sur cette expression que le moment dipolaire est nul sauf pour deux circonstances extrêmement précises :

$$(4) \quad a) K = 0 \quad ; \quad \mathcal{M}_0 = e \cdot (\cos \omega t)^N (V - U)$$

il s'agit de la fréquence fondamentale

$$(5) \quad b) K = k \quad ; \quad \mathcal{M}_k = \frac{N}{2} e \begin{bmatrix} (\cos \omega t) (V \Gamma_k - U \Upsilon_k) \\ (\sin \omega t) (V \Delta_k - U \delta_k) \end{bmatrix}$$

où k peut varier de 1 à $N/2$.

Ainsi chaque terme des fluctuations devient indépendant et tout le spectre de fréquences défini par (3) peut être actif, si les coefficients $\Gamma_k, \Upsilon_k, \Delta_k$ et δ_k sont différents de zéro ; nous allons les calculer.

Lorsque K devient égal à k , le système (2) peut être écrit, en ordonnant par rapport aux inconnues :

$$\begin{aligned} -\Upsilon_k \cdot 2\alpha V \cdot \cos \frac{k\pi}{N} &+ \Gamma_k \cdot 2\alpha V \cdot \cos^2 \frac{k\pi}{N} + \Delta_k \cdot 2\alpha i V \sin^2 \frac{k\pi}{N} = -a_k \omega^2 U \\ -\delta_k \cdot 2\alpha V \cos \frac{k\pi}{N} &- \Gamma_k \cdot 2\alpha i V \sin^2 \frac{k\pi}{N} + \Delta_k \cdot 2\alpha V \cos^2 \frac{k\pi}{N} = -b_k \omega^2 U \\ \Upsilon_k \cdot 2\alpha U \cos^2 \frac{k\pi}{N} + \delta_k \cdot 2\alpha i U \sin^2 \frac{k\pi}{N} &- \Gamma_k \cdot 2\alpha U \cos \frac{k\pi}{N} = -A_k \omega^2 V \\ -\Upsilon_k \cdot 2\alpha i U \sin^2 \frac{k\pi}{N} + \delta_k \cdot 2\alpha U \cos^2 \frac{k\pi}{N} &- \Delta_k \cdot 2\alpha U \cos \frac{k\pi}{N} = -B_k \omega^2 V \end{aligned}$$

La résolution en est immédiate. Posons :

$$D = \begin{vmatrix} -V \cos \frac{k\pi}{N} & 0 & V \cos^2 \frac{k\pi}{N} & iV \sin^2 \frac{k\pi}{N} \\ 0 & -V \cos \frac{k\pi}{N} & -iV \sin^2 \frac{k\pi}{N} & V \cos^2 \frac{k\pi}{N} \\ U \cos^2 \frac{k\pi}{N} & iU \sin^2 \frac{k\pi}{N} & U \cos \frac{k\pi}{N} & 0 \\ -iU \sin^2 \frac{k\pi}{N} & U \cos^2 \frac{k\pi}{N} & 0 & -U \cos \frac{k\pi}{N} \end{vmatrix}$$

$$D = V^2 U^2 \left[\sin^8 \frac{k\pi}{N} + \cos^8 \frac{k\pi}{N} + \cos^4 \frac{k\pi}{N} - 2 \cos^6 \frac{k\pi}{N} - 2 \cos^4 \frac{k\pi}{N} \sin^4 \frac{k\pi}{N} - 2 \cos^2 \frac{k\pi}{N} \sin^4 \frac{k\pi}{N} \right]$$

$$\text{Soit : } D = \sin^4 \frac{k\pi}{N} (1 - 4 \cos^2 \frac{k\pi}{N}) \quad (6)$$

$$\begin{aligned}
& - a_k \omega^2 U & 0 & V \cos \frac{k\pi}{N} & iV \sin \frac{k\pi}{N} \\
& - b_k \omega^2 U & - V \cos \frac{k\pi}{N} & - iV \sin \frac{k\pi}{N} & V \cos \frac{k\pi}{N} \\
D\Upsilon_k = \frac{1}{2\alpha} & - A_k \omega^2 V & iU \sin \frac{k\pi}{N} & - U \cos \frac{k\pi}{N} & 0 \\
& - B_k \omega^2 V & U \cos \frac{k\pi}{N} & 0 & - U \cos \frac{k\pi}{N} \\
D\Upsilon_k = \frac{1}{2\alpha} \left\{ - a_k \omega^2 U^3 V \left[- \cos \frac{k\pi}{N} + \cos \frac{4k\pi}{N} + \sin \frac{4k\pi}{N} \right] \cos \frac{k\pi}{N} \right. \\
& + b_k \omega^2 V U^3 \left[2 \cos \frac{k\pi}{N} \cdot \sin \frac{k\pi}{N} \right. \\
& - A_k \omega^2 UV^3 \cos \frac{k\pi}{N} \left[\cos \frac{4k\pi}{N} - \sin \frac{4k\pi}{N} - \cos \frac{2k\pi}{N} \right] \\
& \left. \left. + B_k \omega^2 UV^3 \left[\cos \frac{4k\pi}{N} - \sin \frac{4k\pi}{N} + \cos \frac{2k\pi}{N} \right] i \cdot \sin \frac{k\pi}{N} \right] \right\} \\
D\Upsilon_k = \frac{\omega^2}{2\alpha} UV \sin \frac{k\pi}{N} \left\{ A_k V^2 \cos \frac{k\pi}{N} - a_k U^2 (I - 2 \cos \frac{k\pi}{N}) + \right. \\
& \left. b_k U^2 2 \cos \frac{k\pi}{N} + B_k V^2 i (3 \cos \frac{k\pi}{N} - I) \right\} \\
D\delta_k = \frac{\omega^2}{2\alpha} UV \sin \frac{k\pi}{N} \left\{ B_k V^2 \cos \frac{k\pi}{N} - b_k U^2 (I - 2 \cos \frac{k\pi}{N}) \right. \\
& \left. - a_k U^2 2 \cos \frac{k\pi}{N} - A_k V^2 i (3 \cos \frac{k\pi}{N} - I) \right\} \\
D\Gamma_k = \frac{\omega^2}{2\alpha} UV \sin \frac{k\pi}{N} \left\{ a_k U^2 \cos \frac{k\pi}{N} - A_k V^2 (I - 2 \cos \frac{k\pi}{N}) \right. \\
& \left. + B_k V^2 2 \cos \frac{k\pi}{N} + b_k U^2 i (3 \cos \frac{k\pi}{N} - I) \right\} \\
D\Delta_k = \frac{\omega^2}{2\alpha} UV \sin \frac{k\pi}{N} \left\{ b_k U^2 \cos \frac{k\pi}{N} - B_k V^2 (I - 2 \cos \frac{k\pi}{N}) \right. \\
& \left. - A_k V^2 2 \cos \frac{k\pi}{N} - a_k U^2 i (3 \cos \frac{k\pi}{N} - I) \right\}
\end{aligned}$$

Dès lors, nous pouvons exprimer les quantités intervenant dans la valeur de $\mathcal{M}_k$.

Soit :

$$V \Delta_k - U \delta_k = \frac{\omega^2 UV}{2\alpha D} \sin \frac{k\pi}{N} \left[\cos \frac{k\pi}{N} (b_k V U^2 - B_k U V^2) - \right.$$

$$\begin{aligned}
& (I - 2\cos \frac{2k\pi}{N}) (B_k V^3 - b_k U^3) - 2i\cos \frac{3k\pi}{N} (A_k V^3 - a_k U^3) \\
& - i (3\cos \frac{3k\pi}{N} - I) (a_k VU^2 - A_k UV^2) \Big] \\
Vr_k - UY_k = & \frac{\omega^2 UV}{2\alpha D} \sin \frac{2k\pi}{N} \left[\cos \frac{2k\pi}{N} (a_k VU^2 - A_k UV^2) \right. \\
& - (I - 2\cos \frac{2k\pi}{N}) (A_k V^3 - a_k U^3) + 2i\cos \frac{3k\pi}{N} (B_k V^3 - b_k U^3) \\
& \left. + i (3\cos \frac{2k\pi}{N} - I) (b_k VU^2 - B_k UV^2) \right]
\end{aligned}$$

Il est donc possible d'écrire :

$$M_k = e^{-\frac{N}{2}} \left[\cos \omega t (X + iY) + \sin \omega t (X' + iY') \right]$$

avec :

$$\begin{aligned}
X &= \frac{\omega^2 UV}{2\alpha D} \sin \frac{2k\pi}{N} \left[\cos \frac{2k\pi}{N} (a_k VU^2 - A_k UV^2) - (I - 2\cos \frac{2k\pi}{N}) (A_k V^3 - a_k U^3) \right] \\
Y &= \frac{\omega^2 UV}{2\alpha D} \sin \frac{2k\pi}{N} \left[\cos \frac{3k\pi}{N} (B_k V^3 - b_k U^3) + (3\cos \frac{2k\pi}{N} - I) (b_k VU^2 - B_k UV^2) \right] \\
X' &= -\frac{\omega^2 UV}{2\alpha D} \sin \frac{2k\pi}{N} \left[\cos \frac{2k\pi}{N} (b_k VU^2 - B_k UV^2) - (I - 2\cos \frac{2k\pi}{N}) (B_k V^3 - b_k U^3) \right] \\
Y' &= \frac{\omega^2 UV}{2\alpha D} \sin \frac{2k\pi}{N} \left[\cos \frac{3k\pi}{N} (A_k V^3 - a_k U^3) + (3\cos \frac{2k\pi}{N} - I) (a_k VU^2 - A_k UV^2) \right]
\end{aligned}$$

Aussi, le carré du module de M_k est de la forme :

$$[M_k]^2 = \frac{N^2 e^2}{4} \left[(X - Y')^2 + (Y + X')^2 \right]$$

Soit :

$$\begin{aligned}
[M_k]^2 = & \frac{N^2 e^2}{4} \frac{\omega^4 U^2 V^2}{4\alpha^2 D^2} \sin^4 \frac{2k\pi}{N} \left\{ \left[a_k U^2 \left[V(I - 2\cos \frac{2k\pi}{N}) + \right. \right. \right. \\
& \left. \left. U(\cos \frac{3k\pi}{N} - 2\cos \frac{2k\pi}{N} + I) \right] - A_k V^2 \left[U(I - 2\cos \frac{2k\pi}{N}) \right. \right. \\
& \left. \left. + V(\cos \frac{3k\pi}{N} - 2\cos \frac{2k\pi}{N} + I) \right] \right]^2 + b_k U^2 \left[V(2\cos \frac{2k\pi}{N} - I) \right. \\
& \left. - U(\cos \frac{3k\pi}{N} - 2\cos \frac{2k\pi}{N} + I) \right] - B_k V^2 \left[U(2\cos \frac{2k\pi}{N} - I) \right. \\
& \left. \left. - V(\cos \frac{3k\pi}{N} - 2\cos \frac{2k\pi}{N} + I) \right] \right]^2 \Big\}
\end{aligned}$$

Ce qui donne finalement :

$$\begin{aligned} \left[\mathcal{M}_k \right]^2 = & \frac{N^2 e^2}{4} \frac{\omega^4 U^2 V^2}{4 \alpha^2 D^2} \sin^4 \frac{k\pi}{N} \left\{ U^4 \left[V \left(I - 2 \cos^2 \frac{k\pi}{N} \right) + U \left(\cos^3 \frac{k\pi}{N} \right. \right. \right. \\ & \left. \left. - 2 \cos^2 \frac{k\pi}{N} + I \right) \right]^2 \left[a_k^2 + b_k^2 \right] + V^4 \left[U \left(I - 2 \cos^2 \frac{k\pi}{N} \right) \right. \\ & \left. + V \left(\cos^3 \frac{k\pi}{N} - 2 \cos^2 \frac{k\pi}{N} + I \right) \right]^2 \left[A_k^2 + B_k^2 \right] \\ & - 2 U^2 V^2 \left[V \left(I - 2 \cos^2 \frac{k\pi}{N} \right) + U \left(\cos^3 \frac{k\pi}{N} - 2 \cos^2 \frac{k\pi}{N} + I \right) \right] \\ & \left[U \left(I - 2 \cos^2 \frac{k\pi}{N} \right) + V \left(\cos^3 \frac{k\pi}{N} - 2 \cos^2 \frac{k\pi}{N} + I \right) \right] \\ & \left. \left[a_k A_k + b_k B_k \right] \right\} \end{aligned}$$

où D est exprimé par la relation (6) ci-dessus.

La valeur de $\left[\mathcal{M}_k \right]^2$ n'est en général pas nulle et l'on peut donc conclure à une absorption pour tout le spectre de fréquences.

Moment électrique pour une distribution réelle :

Dans l'expression de $\left[\mathcal{M}_k \right]^2$, interviennent les quantités a_k^2 , b_k^2 , ... etc. qui dépendent évidemment de la distribution des isotopes dans la maille cyclique ; nous devons calculer une valeur statistique moyenne de $\left[\mathcal{M}_k \right]^2$, en tenant compte de toutes les distributions possibles. Pour le calcul de ces valeurs moyennes posons :

$$m_{2r} = \xi_{2r} m_1 + p_{2r} m_2$$

$$\begin{aligned} \text{avec } \xi_{2r} = & \begin{cases} (1 \text{ si le noeud est occupé par un ion de masse } m_1 \\ (0 \text{ si le noeud est occupé par un ion de masse } m_2 \end{cases} \\ p_{2r} = & \begin{cases} (0 \text{ si le noeud est occupé par un ion de masse } m_1 \\ (1 \text{ si le noeud est occupé par un ion de masse } m_2 \end{cases} \end{aligned}$$

Les propriétés suivantes pour les coefficients ξ_{2r} et p_{2r} sont évidentes :

$$\xi_{2r} + p_{2r} = 1 ; \quad \xi_{2r} p_{2r} = 0$$

Quelle que soit la valeur prise par r.

$$\sum_{r=1}^N \xi_{2r}^2 = \sum_{r=1}^N \xi_{2r} = n_1$$

$$\sum_{r=I}^N p_{2r}^2 = \sum_{r=I}^N p_{2r} = n_2$$

Avec cette nouvelle terminologie, on peut écrire :

$$a_k = \frac{2}{N} \sum_r (\xi_{2r}^{m_I} + p_{2r}^{m_2}) \cos \frac{k\pi}{N} 2r$$

$$b_k = \frac{2}{N} \sum_r (\xi_{2r}^{m_I} + p_{2r}^{m_2}) \sin \frac{k\pi}{N} 2r$$

$$A_k = \frac{2}{N} \sum_r (\xi_{2r+I}^{M_I} + p_{2r+I}^{M_2}) \cos \frac{k\pi}{N} (2r+I)$$

$$B_k = \frac{2}{N} \sum_r (\xi_{2r+I}^{M_I} + p_{2r+I}^{M_2}) \sin \frac{k\pi}{N} (2r+I)$$

Les coefficients ξ_{2r+I} et p_{2r+I} sont définis de la même manière que les coefficients ξ_{2r} et p_{2r} ; ils jouissent de propriétés analogues.

Il nous faut maintenant dénombrer les distributions possibles sous certaines hypothèses. Si nous avons n_I particules de masse m_I et n_2 particules de masse m_2 , il y a :

$\frac{N!}{n_I! n_2!}$	distributions différentes possibles
$\frac{(N-I)!}{n_2! (n_I-I)!}$	distributions où un ion de masse m_I occupe une place déterminée
$\frac{(N-I)!}{n_I! (n_2-I)!}$	distributions où un ion de masse m_2 occupe une place déterminée
$\frac{(N-2)!}{n_2! (n_I-2)!}$	distributions où deux places déterminées sont occupées par un ion de masse m_I
$\frac{(N-2)!}{n_I! (n_2-2)!}$	distributions où deux places déterminées sont occupées par un ion de masse m_2
$\frac{(N-2)!}{(n_I-I)! (n_2-I)!}$	distributions où deux places déterminées sont occupées l'une par un ion de masse m_I , l'autre par un ion de masse m_2 .

Nous obtenons alors les valeurs moyennes suivantes :

$$\overline{\xi_{2r}^2} = \frac{(N-I)!}{n_2! (n_I-I)!} \cdot \frac{n_I! n_2!}{N!} = \frac{n_I}{N} ; \quad \overline{p_{2r}^2} = \frac{n_2}{N}$$

$$\overline{\xi_{2r} \xi_{2s}} = \frac{(N-2)!}{(n_I-2)!n_2!} \cdot \frac{n_I! n_2!}{N!} = \frac{n_I(n_I-1)}{N(N-1)} ; \quad \overline{\rho_{2r} \rho_{2s}} = \frac{n_2(n_2-1)}{N(N-1)}$$

$$\overline{\xi_{2r} \rho_{2s}} = \overline{\xi_{2s} \rho_{2r}} = \frac{(N-2)!}{(n_I-1)!(n_2-1)!} \cdot \frac{n_I! n_2!}{N!} = \frac{n_I n_2}{N(N-1)}$$

On calcule d'une manière analogue :

$$\begin{aligned} \overline{\xi_{2r} \xi_{2s+1}} &= \frac{n_I! n_2! N_I! N_2!}{N! N!} \cdot \frac{(N-1)!(N-1)!}{(n_I-1)!n_2!(N_I-1)!N_2!} \\ &= \frac{n_I N_I}{N^2} \end{aligned}$$

$$\overline{\rho_{2r} \rho_{2s+1}} = \frac{n_2 N_2}{N^2}$$

$$\overline{\xi_{2r} \rho_{2s+1}} = \frac{n_I N_2}{N^2} ; \quad \overline{\xi_{2s+1} \rho_{2r}} = \frac{n_2 N_I}{N^2}$$

Il est maintenant possible d'établir les quantités moyennes qui interviennent dans le moment électrique.

$$\begin{aligned} a_k &= \frac{2}{N} \sum_{r=1}^N (\xi_{2r} m_I + \rho_{2r} m_2) \cos \frac{k\pi}{N} 2r \\ &= \frac{2}{N} \sum_r \left[\xi_{2r} m_I + (I - \xi_{2r}) m_2 \right] \cos \frac{k\pi}{N} 2r \end{aligned}$$

où

$$a_k = \frac{2}{N} \sum_r \left[(I - \rho_{2r}) m_I + \rho_{2r} m_2 \right] \cos \frac{k\pi}{N} 2r$$

Soit :

$$a_k = \frac{I}{N} (m_I - m_2) \sum_r (\xi_{2r} - \rho_{2r}) \cos \frac{k\pi}{N} 2r$$

De même :

$$b_k = \frac{I}{N} (m_I - m_2) \sum_r (\xi_{2r} - \rho_{2r}) \sin \frac{k\pi}{N} 2r$$

$$A_k = \frac{I}{N} (M_I - M_2) \sum_r (\xi_{2r+1} - \rho_{2r+1}) \cos \frac{k\pi}{N} (2r+1)$$

$$B_k = \frac{I}{N} (M_I - M_2) \sum_r (\xi_{2r+1} - \rho_{2r+1}) \sin \frac{k\pi}{N} (2r+1)$$

Et par conséquent :

$$\overline{a_k^2} = \frac{(m_I - m_2)^2}{N^2} \sum_{r, s} (\xi_{2r} \xi_{2s} + \rho_{2r} \rho_{2s} - \xi_{2r} \rho_{2s} - \xi_{2s} \rho_{2r}) \cos \frac{k\pi}{N} 2r \cdot \cos \frac{k\pi}{N} 2s$$

Seules les sommes correspondant à $r = s$ et $s = N - r$ ne sont pas nulles et on obtient :

$$\overline{a_k^2} = \frac{(m_I - m_2)^2}{N^2} \left\{ \frac{N}{2} + \frac{N}{2} \frac{n_1(n_1-1) + n_2(n_2-1) - 2n_1n_2}{N(N-1)} \right\}$$

$$\overline{a_k^2} = \frac{(m_I - m_2)^2}{2(N-1)} \left\{ I - \frac{2}{N} + \left[\frac{n_1}{N} - \frac{n_2}{N} \right]^2 \right\}$$

On obtient de même :

$$\overline{b_k^2} = \frac{(m_I - m_2)^2}{2(N-1)} \left\{ I - \left[\frac{n_1}{N} - \frac{n_2}{N} \right]^2 \right\}$$

$$\overline{A_k^2} = \frac{(M_I - M_2)^2}{2(N-1)} \left\{ I - \frac{2}{N} + \left[\frac{N_1}{N} - \frac{N_2}{N} \right]^2 \right\}$$

$$\overline{B_k^2} = \frac{(M_I - M_2)^2}{2(N-1)} \left\{ I - \left[\frac{N_1}{N} - \frac{N_2}{N} \right]^2 \right\}$$

$$\overline{A_k a_k} = \frac{I}{N} (m_I - m_2) (M_I - M_2) \left[\frac{n_1}{N} - \frac{n_2}{N} \right] \left[\frac{N_1}{N} - \frac{N_2}{N} \right] \cos \frac{k\pi}{N}$$

$$\overline{B_k b_k} = 0$$

Il suffirait maintenant de porter ces quantités dans l'expression (7) pour obtenir $\left[\mathcal{M}_k \right]^2$; Nous allons seulement traiter jusqu'au bout, le problème où un seul des deux types d'ions est susceptible de fluctuations isotopiques (c'est le cas du chlorure de sodium par exemple). Dans ce cas, plus simple, nous pouvons écrire :

$$\left[\mathcal{M}_k \right]^2 = \frac{N e^2}{4} \frac{U^2}{V^2} \frac{\omega^4}{4 \alpha^2} (m_I - m_2)^2 \frac{\left[(V + U) \left(I - 2 \cos \frac{k\pi}{N} + U \cos \frac{3k\pi}{N} \right) \right]^2}{\sin^4 \frac{k\pi}{N} \left[I - 4 \cos^2 \frac{k\pi}{N} \right]^2}$$

La position des maximums d'absorption nous sera donnée par les valeurs les plus grandes prises par le moment électrique moyen, en fonction de k . En première approximation, la quantité :

$$\frac{U^2}{V^2} \left[(V + U) \left(1 - 2 \cos \frac{2k\pi}{N} \right) + U \cos \frac{3k\pi}{N} \right]^2 =$$

$$U^2 \left[\left(1 + \frac{U}{V} \right) \left(1 - 2 \cos \frac{2k\pi}{N} \right) + \frac{U}{V} \cos \frac{3k\pi}{N} \right]^2$$

peut être tenue en dehors de l'étude, car elle ne présente des extrêmes que pour $k = 0$ ou $N/2$
c'est à dire aux limites du domaine d'étude, compte tenu du fait que :

$$\frac{U}{V} = \sqrt{\frac{A_o \omega^2 - 2\alpha}{a_o \omega^2 - 2\alpha}}$$

peut être considéré comme pratiquement constant. Pour les fréquences intéressant la branche
optique, c'est à dire avec un signe positif devant le radical dans l'expression de ω^2 , l'étude est
immédiate. Le moment électrique présente une discontinuité pour $k = 0$ correspondant au maximum
principal ν_o , et une seconde discontinuité pour :

$$1 - 4 \cos \frac{2k\pi}{N} = 0$$

Soit : $k = \frac{N}{3}$

Ce qui donnera un maximum secondaire d'absorption à la fréquence ν_I telle que :

$$\nu_I^2 = \frac{\nu_o^2}{2} \left[1 + \sqrt{\frac{A_o^2 + a_o^2 - A_o a_o}{(A_o + a_o)^2}} \right]$$

L'étude du moment dipolaire le long de la branche acoustique est un peu plus difficile car dans
l'expression de $\left[\mathcal{M}_k \right]^2$, le numérateur et le dénominateur tendent en même temps vers
zéro quand k devient nul. Nous avons :

$$\left[\mathcal{M}_k \right]^2 \sim \left\{ \frac{1 - \sqrt{1 - \frac{4A_o a_o}{(A_o + a_o)^2} \sin^2 \frac{2k\pi}{N}}}{\sin^2 \frac{2k\pi}{N} (4 \sin^2 \frac{2k\pi}{N} - 3)} \right\}^2$$

Posons : $\sin^2 \frac{2k\pi}{N} = x^2$

$$\frac{4 A_o a_o}{(A_o + a_o)^2} = \beta$$

et étudions la fonction

$$f(x) = \frac{1 - \sqrt{1 - \beta x^2}}{x^2 (4x^2 - 3)}$$

Un développement limité du numérateur nous prouve que :

$$f(0) = -\frac{\beta}{6}$$

En calculant la dérivée de $f(x)$ par rapport à x , nous laissons échapper l'extrémum correspondant à $k = \frac{N}{2}$; il suffira d'en tenir compte en fin d'étude .

$$(4x^4 - 3x^2)^2 \frac{df}{dx} = (4x^4 - 3x^2) \frac{2\beta x}{2\sqrt{1 - \beta x^2}} - (1 - \sqrt{1 - \beta x^2})(16x^3 - 6x)$$

La dérivée sera nulle pour :

$$\beta x(4x^4 - 3x^2) - (1 - \sqrt{1 - \beta x^2})(16x^3 - 6x) \sqrt{1 - \beta x^2} = 0$$

$$\text{Soit : } 144\beta x^4 - x^2(72\beta + 128) + 9\beta + 48 = 0$$

Le discriminant réduit de cette équation bicarrée s'écrit :

$$\Delta = (36\beta + 64)^2 - 144\beta(9 + 48)$$

$$\Delta = 2^8(16 + 9\beta)$$

Ce qui donne :

$$x^2 = \frac{\beta}{4} + \frac{4}{9} \pm \frac{\sqrt{16 + 9\beta}}{9}$$

Il est facile de voir que le signe négatif devant le radical donne un maximum de basse fréquence pour le moment électrique ; nous désignerons par $\mathcal{V}_2$ la fréquence correspondante. Par ailleurs, la discontinuité pour $k = N/3$ existe là aussi et donne un maximum d'absorption à la fréquence $\mathcal{V}_I'$ telle que :

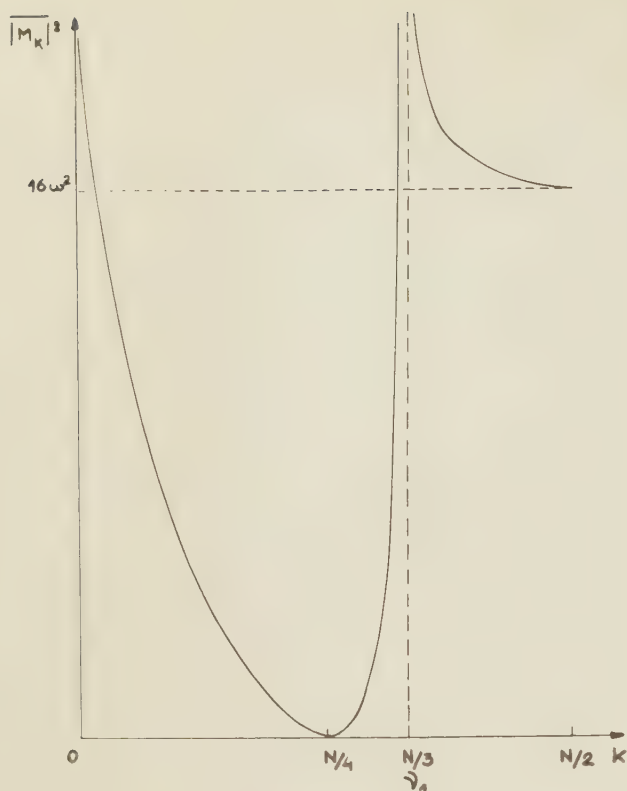
$$\mathcal{V}_I'^2 = \frac{\mathcal{V}_0^2}{2} \left[1 - \sqrt{\frac{A_0^2 + a_0^2 - A_0 a_0}{(A_0 + a_0)^2}} \right]$$

comme $\mathcal{V}_I'$ et $\mathcal{V}_I$ correspondent à la même valeur de k , c'est à dire au même type de propagation des ondes élastiques, les fréquences de combinaison correspondent également à des maximums d'absorption secondaires, soit :

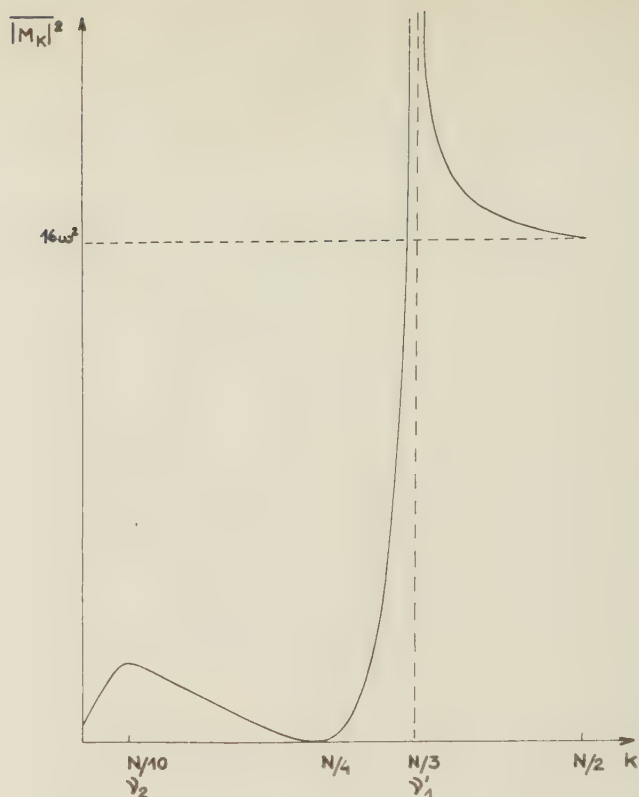
$$\mathcal{V}_3 = \mathcal{V}_I - \mathcal{V}_I'$$

$$\mathcal{V}_4 = \mathcal{V}_I + \mathcal{V}_I'$$

D'une manière très qualitative, on peut dire que ces maximums d'absorption seront beaucoup moins intenses que celui correspondant à la fréquence fondamentale. En effet l'ordre est plus élevé en ce qui concerne l'amplitude des vibrations, la longueur de la chaîne intervient par une puissance moitié moins élevée et aussi le moment électrique est multiplié par la différence des masses isotopiques.



- Fig. 9- Variation du moment électrique le long de la branche optique



- Fig. 10- Variation du moment électrique le long de la branche acoustique

Si l'on pouvait espérer rendre compte totalement de l'expérience par cette théorie, il faudrait opérer sur un modèle cristallin réel, en tenant compte des structures et de toutes les interactions possibles. Mais tel n'est pas notre propos ; simplement, à titre d'exemple nous allons appliquer les formules que nous venons d'établir, aux cas des trois halogénures alcalins dont un seul des types d'ions présente une fluctuation isotopique.

Le tableau suivant résume les résultats

	NaCl	NaBr	KI
ν_I	143 cm^{-1} ; 70 μ	123 cm^{-1} ; 81 μ	89 cm^{-1} ; 112 μ
ν'_I	79 cm^{-1} ; 126 μ	52,5 cm^{-1} ; 190 μ	39 cm^{-1} ; 257 μ
ν_2	29 cm^{-1} ; 345 μ	17,4 cm^{-1} ; 575 μ	14,5 cm^{-1} ; 690 μ
ν_3	56 cm^{-1} ; 179 μ	70,5 cm^{-1} ; 142 μ	50 cm^{-1} ; 200 μ
ν_4	196 cm^{-1} ; 51 μ	175,5 cm^{-1} ; 57 μ	128 cm^{-1} ; 78 μ

Conclusion :

Nous l'avons déjà dit, aucun des effets invoqués pour expliquer le spectre secondaire des halogénures alcalins, ne peut à lui seul rendre compte exactement des faits expérimentaux. Tout au plus, dans tel ou tel cas, un de ces effets est-il prédominant par rapport aux autres.

Pour le chlorure de sodium, le calcul très complet de l'anharmonicité effectué par Hatcher [51] a montré qu'il fallait compléter cet effet par autre chose. Il est fort probable que les deux isotopes du chlore (75 % de masse atomique 35 et 25 % de masse atomique 37) aient une part de responsabilité dans la très forte absorption constatée.

Avec le fluorure de sodium, il n'y a pratiquement pas de maximum d'absorption secondaire, mais une absorption continue qui n'est pas négligeable. Or ni le fluor, ni le sodium ne se présentent sous plusieurs formes isotopiques ; de plus les deux ions étant assez petits on peut penser que l'anharmonicité des liaisons est assez faible (les mouvements étant beaucoup moins gênés) d'une part, et la distorsion des nuages électroniques pratiquement inexistante d'autre part. Il est probable qu'il faille surtout invoquer ici l'assymétrie du tenseur d'élasticité.

Le spectre secondaire du chlorure de rubidium est le plus peuplé de ceux que nous avons étudiés. Ici l'effet isotopique est certainement très important. En effet les deux atomes constituants existent sous plusieurs formes isotopiques :

73% de Rb 85 et 27 % de Rb 87 dans le rubidium

75% de Cl 35 et 25 % de Cl 37 dans le Chlore

Les liaisons sont sans doute plus anharmoniques que dans le chlorure de sodium et le nuage électronique de l'ion rubidium susceptible de légères distorsions. On peut faire les mêmes remarques à des degrés différents pour le chlorure de potassium (qui pourtant ne présente pas de bandes dans le domaine étudié), le bromure de sodium (très peu différent de NaCl), le bromure de potassium et l'iodure de potassium (pour lesquels les ions sont déjà très encombrants). Le cas de l'iodure de sodium mérite qu'on s'y attarde. En effet, cet halogénure ne peut présenter d'effet isotopique, puisque aussi bien l'iode et le sodium n'existent que sous une seule variété. C'est en somme ce qui le différencie, du point de vue réseau cristallin, de l'iodure de potassium, si l'on fait abstraction de la petite différence entre la grosseur des ions sodium et potassium. Or l'iodure de sodium est moins absorbant que l'iodure de potassium : ceci n'est-il pas du à la présence des variétés isotopiques pour le potassium (6,6% de K 41 et 93,4 % de K 39) ? Pour ces deux halogénures les liaisons sont certainement très anharmoniques car la grosseur de l'ion iode introduit une gêne considérable des vibrations.

Pour terminer, disons simplement qu'il serait sans aucun doute très intéressant d'avoir à sa disposition une étude dynamique des réseaux cristallins réels, tenant compte à la fois de l'anharmonicité des liaisons et des fluctuations isotopiques des masses, avec, peut-être des conditions aux limites plus générales que celles de Born.

En terminant ce travail, je voudrais me tourner vers tous ceux qui m'ont formé et aidé, afin de leur exprimer ma gratitude. A Monsieur le Professeur Hadni, je dois d'avoir pu entreprendre et mener à bien ce travail de thèse, dans son laboratoire et sous sa direction : je suis heureux de le remercier ici pour tout ce qu'il a bien voulu m'enseigner. Monsieur le Professeur Barriol fut toujours pour moi d'une bienveillance compétente et jamais lassée ; je ne saurais oublier la rigueur de son enseignement et je lui renouvelle toute ma reconnaissance.

Merci également à mes camarades du laboratoire dont l'aide et la sympathie me furent souvent d'un précieux secours ; je saurai me souvenir particulièrement de la contribution efficace de mademoiselle Grandjean maître-assistante.

Derrière ces guides et ces soutiens des années de thèse, mes pensées vont aussi vers mes Professeurs de Faculté, en particulier vers Monsieur le Professeur Doucet qui dirigea mes premiers pas de chercheur -Que Monsieur Larcher, mon premier professeur de sciences et Monsieur Jacquemin mon instituteur, trouvent ici le témoignage que je me souviens de ce qu'ils ont fait pour moi.

BIBLIOGRAPHIE

- I J. Strong : J.O.S.A. 47, p: 354 (I957)
P.A. Silberg : J.O.S.A. 47, p : 575 (I957)
- 2 R.G. Greenler : J.O.S.A. 47, p : I30 (I957)
Van Zandt William : Rev. Sc. Instr. I9, p : I35 (I948)
- 3 R.C. Lord et T.K. Mc Cubbin,; J.O.S.A. 47, p : 340 (I957)
47, p : 689
- 4 J.L. Parsons : J.O.S.A. 46, p : I64 (I956)
- 5 A. Hadni : Rev. Opt. 33, p : 576 (I954)
A. Hadni : J. de Phy. et Rad. I7, p : 3II (I956)
- 6 A. Hadni et E. Decamps : Revue Universelle des Mines 9è série t: XV (I958)
- 7 L. Genzel et W. Eckard : Z. für Phys. I39, p : 578 (I954)
- 8 H. Yoshinaga, S. Fujita, S. Minami, A. Mitsuishi, R.A. Oetjen et Y. Yamada
J.O.S.A. 48, p : 3I5 (I958)
- 9 A. Hadni : Thèse (I955), Paris
- I0 R.A. Oetjen : J.O.S.A. 42, p : 559 (I952)
- II A. Hadni : Annales de Physiques, I, p : 765, (I956)
- I2 A. Hadni : Nuovo Cimento, 2, p : 703, (I955)
- I3 A. Hadni et E. Decamps : Communication au 7è colloque International de spectroscopie
moléculaire Liège I958
- I4 R. de Malleman : Optique Physique. Diffraction. Cours de L'Université de Nancy (C.D.U.)
- I5 A. Hadni, C. Janot et E. Decamps : J. de PHY. et Rad. 20, p : 705 , (I959)
- I6 M. Born et E. Wolf : Principles of Optics, Pergamon (I959)
A. Sommerfeld, Optics, Academic Press, N.Y. (I954)
- I7 E.A. Yakovlev et F.M. Gerasimov : Optika i Spectroscopia IO, p : 50, (I96I)
- I8 C. Janot et A. Hadni : J. de Phy. et Rad., 23, p : I52, (I962)
- I9 C. Janot et A. Hadni : en préparation
- 20 W.C. Meecham : J. of Applied Physics, 27, p : I3I, (I956)
- 2I G.W. Stroke : Revue d'Optique, 39, p : 29I, (I960)
- 22 A. Hadni, C. Janot et E. Decamps : Rev. Opt. , 38, p : 463, (I959)
- 23 A. Hadni et C. Janot : Rev. Opt. 39, p : 45I, (I960)
- 24 M.J.E. Golay : Rev. of Sc. Instr. I8, p : 347, (I947)
Rev. of Sc. Instr. 2I, p : 8I6, (I949)
J.O.S.A., 39, p : 437, (I949)

- 25 T.K. Mc. Cubbin : J.O.S.A., 40, p : 537, (I950)
J.O.S.A., 42, p : II3, (I952)
- 26 R.C. Jones : J.O.S.A., 37, p : 879, (I947)
J.O.S.A., 39, p : 327, (I949)
- 27 H.H. Nielsen : Phy. Rev., 38, p : I432, (I93I)
- 28 M. Randall, D.M. Dennisson, N. Ginsberg et L. Weber
Phy. Rev., 52, p : I60, (I937)
- 29 N. Ginsburg : Phy. Rev., 74, p : I052, (I948)
- 30 J.H. Taylor, Benedict et Strong : J. Chem. Phy., 20, p : I884, (I952)
W.S. Benedict et E.K. Plyler : J. Res. Bur. St., 46, p : 246, (I95I)
W.S. Benedict, A.M. Bass et E.K. Plyler : J. Res. Bur. St. 52, p : I6I, (I954)
- 3I N. Wright et H.M. Randall : Phy. Rev. 44, p : 39I, (I933)
- 32 Z.I. Slawsky et D.M. Dennison : J. Chem. Phy., 7, p : 509, (I939)
- 33 T.K. Mc. Cubbin et W.M. Sinton : J.O.S.A., 40, p : 537, (I950)
- 34 R.A. Oetjen, W.H. Hayne, W.M. Ward, R.L. Hansler, H.E. Schanwecker et E.E. Bell
J.O.S.A., 42, p : 559, (I952)
- 35 L. Genzel : Z. für Phy., I44, p : 3II, (I956)
- 36 E.V. Loevenstein : J.O.S.A., 50, p : II63, (I960)
- 37 M.M. Stimson et M.J. O'Donnel : J.A.C.S., 74, p : I805, (I952)
- 38 V.C. Farmer : Spectrochimica Acta, 8, p : 374, (I957)
J. Chem. Phy., 24, p : 624, (I956)
- 39 J.E. Stewart : J. Res. Nat. Bur. St., 2b, p : 248, (I957)
- 40 H. Hayer et G. Schmidertz : Monatsch. Chem., 84, p : II62, (I953)
- 4I P. Poinso, X. Gerbaux, P. Strimmer et A. Hadni
C.R.A.S., 253, p : 2049, (I96I)
- 42 A.E. Stanevich et N.G. Yaroslavskü : Opt. i Spect. II, I, (I960)
- 43 M. Born et T. Von Karman : Phy. Z., I3, p : 297, (I9I2)
Phy. Z., I4, p : I5, (I9I3)
- 44 M. Blackman : Proc. Roy. Soc. London, I48A, p : 365, (I935)
- 45 M. Blackman : Proc. Roy. Soc. London, I59A, p : 4I6, (I937)
- 46 Barnes, Brattain et Seitz : Phy. Rev., 48, p : 523, (I935)
- 47 M. Czerny : Z. Physik, 65, p : 600, (I930)
Z. Physik, 72, p : 447, (I93I)
- 48 M. Born et M. Blackman : Z. Phy., 82, p : 55I, (I933)
- 49 M. Blackman : Z. Phys., 86, p : 42I, (I933)
Phil. Trans. Roy. Soc. London, A236, p : I03, (I937)
- 50 E.W. Kellermann : Phil. Trans. Roy. Soc. (London), A238, p : 5I3 (I940)
- 5I E.M. Arase et R.D. Hatcher : J. Chem. Phy., 33, p : I704, (I960)
- 52 J. Neuberger et R.D. Hatcher : J. Chem. Phys., 34, p : I733, (I96I)
- 53 M. Born et K. Huang : Dynamical Theory of Crystal Lattices
(Oxford University Press, New York, (I954)

- 54 A.A. Maradudin et R.F. Wallis : Phy. Rev., I20, p : 442, (I960)
Phy. Rev., I23, p : 777, (I96I)
Phy. Rev., I25, p : I277, (I962)
- 55 H. Kaplan : Phy. Rev., I25, p : I905, (I962)
- 56 K. Reinitz : Phy. Rev., I23, p : I6I3, (I96I)
- 57 A.M. Karo : J. Chem. Phy., 3I, p : I489, (I959)
- 58 A.M. Karo : J. Chem. Phy., 33, p : 7, (I960)
- 59 D.W. Jepsen et R.F. Wallis : Phy. Rev., I25, p : I496, (I962)
- 60 M. Lax et E. Burstein : Phy. Rev., 99, p : 656, (I955)
- 6I B. Szigeti : Proc. Roy. Soc., 258, p : 377, (I960)
- 62 H.B. Rösenstock : Phy. Rev., III, p : 755, (I958)
- 63 H.B. Rosenstock : Phy. Chem. Sol., I5, p : 50, (I960)
- 64 H.B. Rosenstock : Phy. Rev., I2I, p : 4I6, (I96I)
- 65 G.O. Jones, D.H. Martin, P.A. Morver et C.H. Perry :
Proc. Roy. Soc.London, 26I, p.:I0, (I96I)
- 66 K.S. Krasnov : Opt. i Spect., 7, p : 494, (I959)
- 67 R. Geick : Z. Phy., I66, p : I22, (I962)
- 68 W. Klemperer, W.G. Norris, A. Büchler : J. Chem. Phy., 33, p : I534, (I960)
- 69 M. Gottlieb : J.O.S.A., 50, p : 343, (I960)
- 70 A. Hadni - E. Decamps - D. Grandjean et C. Janot : C.R.A.S. t.250, p : 2007, (I960)
- 7I J.M. Munier - D.E.S. Nancy (I96I)
- 72 Munier - Claudel - Decamps et Hadni : Rev. d'Opt. 5, p : 247 (I962)

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Les variations relativistes de la fréquence dans un champ de gravitation.

VU ET APPROUVE
POUR LE DOYEN DE LA FACULTE DES SCIENCES
L'Assesseur délégué

J. AUBRY

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 21 Décembre 1962
Le Recteur, Président du Conseil de l'Université

P. IMBS

